Jahrgang VI
1928

Heft 1/6
Seite 1—68

MIKROCHEMIE

Zeitschrift

für das Gesamtgebiet der Mikrochemie und Mikrophysik

Eigentümer und Herausgeber:
Ing. J. Hellmann und **Privatdozent Dr. Rob. Strebinger.**

Redaktion: **Priv.-Doz. Dr. Rob. Strebinger,** Wien, IV. Postamt 126, Postfach.
Nachdruck sämtlicher Artikel nur mit Bewilligung der Redaktion gestattet.

Unter Mitwirkung von:

Professor H. AMBRONN (Jena), Professor J. C. BOCK (Milwaukee, U. S. A.), Professor E. M. CHAMOT (Ithaca, U. S. A.), Professor H. CRANNER † (Aas, Norwegen), Dr. O. DAFERT (Wien), Professor G. DENIGÈS (Bordeaux), Professor A. ECKERT (Tetschen-Liebwert), Professor F. EHRENHAFT (Wien), Professor F. EMICH (Graz), Dozent Dr. F. FEIGL (Wien), Professor E. FREUND (Wien), Professor R. GRENGG (Wien), Professor W. HABERFELD (Sao Paolo, Brasilien), Dr. K. HOROVITZ (Torronto), Professor H. KASERER (Wien), Dr. J. KISSER (Wien), Professor G. KLEIN (Wien), Professor Dr. P. D. C. KLEY (Delft, Holland), Professor L. KOFLER (Innsbruck), Dr. J. M. KOLTHOFF (Utrecht, Holland), Professor H. LIEB (Graz), Dr. G. LUNDE (Oslo, Norge), Professor R. MARESCH (Wien), Dozent A. MAYRHOFER (Wien), Professor H. MOLISCH (Wien), Professor L. MOSER (Wien), Professor F. PANETH (Berlin), Professor J. K. PARNAS (Lemberg), Professor V. PATZELT (Wien), Professor W. PAULI (Wien), Dozent Dr. H. PETTERSSON (Göteborg, Schweden), Prof. E. PHILIPPI (Innsbruck), Professor P. E. PICK (Wien), Professor F. PREGL (Graz), Professor E. PRIBRAM (Wien), Professor E. H. RIESENFELD (Berlin), Professor O. RICHTER (Brünn), Professor L. ROSENTHALER (Bern), Dozent P. SAXL (Wien), Professor H. SIEDENTOPF (Jena), Professor R. WASICKY (Wien), Professor F. ZARIBNICKY (Wien), Professor R. ZSIGMONDY (Göttingen).

Inhalt:

Originalabhandlungen

	Seite
A. Martini: Ueber zwei neue, äußerst empfindliche mikrochemische Reaktionen der Kadmiumsalze	1
A. Verdino: Eine mikroanalytische Bestimmung des Quecksilbers in organischen Substanzen und über C-H-Bestimmung in solchen	5
E. M. Chamot und H. A. Bedient: Uranyl Acetate as a Reagent in Microscopic Qualitative Analysis	13
H. Honigl: Diffusionserscheinungen von Zinn bzw. Zink im Stahl und weichen Eisen	22
A. Martini: Beiträge zur Spezialmikrochemie	28
H. Jörg: Mikromolekulargewichtsbestimmung. Erfahrungen und Vereinfachung der Apparatur	34
F. Feigl: Ueber Tüpfelanalyse	50
A. Martini: Ueber einige neue brenzkatechinische Metallkomplexe und ihre Anwendung in der mikrochemischen Analyse	63
Bücherschau	67

Mit 18 Abbildungen und 10 Tafeln.

Die Zeitschrift erscheint 1—2mal im Vierteljahre, im Umfange von mindestens 12 Heften. Abonnementspreis für Jahrgang 1928, vollständig: Mk. 16.—. Einzelpreis des Heftes Mk. 1.50

Verlag und Administration W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse 21.

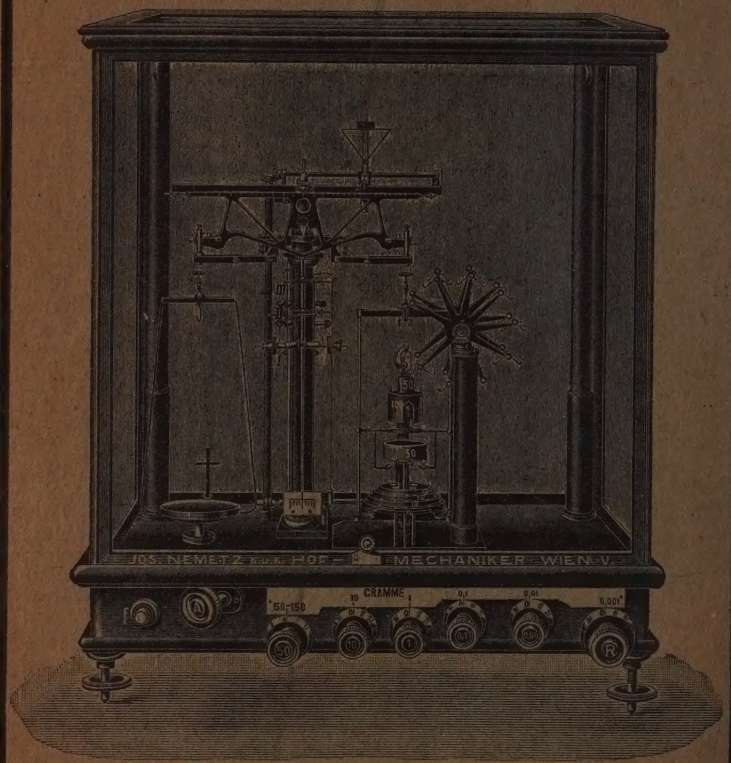
Inhaltsverzeichnis für Jahrgang V liegt bei.

Alle Bestellungen und Reklamationen von Heften ausschließlich beim Verlag W. Müller, Wien, VII. Stiftgasse 21, bzw. bei Ihrer Bezugsbuchhandlung.

Institut für wissenschaftliche Präzisionsmechanik

Gegründet 1874. **JOS. NEMETZ** Gegründet 1874.

Wien, V./1 Sonnenhofgasse Nr. 4. Tel. 64-29.



Mikrochemische Wagen

Präzisionswagen mit automatischer Bruchgramm- u. ganzer Grammauflegung **Patent Nemetz,** Reiterverschiebung und Auflegung **Patent Nemetz.** — Alle Spezialwagen.

Konstruktionsbureau für wissenschaftliche Apparate mit Laboratorium zur Ueberprüfung derselben.

Alle Apparate und Reagenzien für mikrochemische Untersuchungen.

Reagenzien für die Tüpfel- u. Farbreaktionen nach F. Feigl. Indikatoren zur Bestimmung der Wasserstoff-Jonen.

Preisliste 1928 kostenlos.

MIKROCHEMIE

Internationale Zeitschrift
für das Gesamtgebiet der Mikrochemie und Mikrophysik

Redaktionelle Leitung:

Dr. Robert Strebinger

Privatdozent an der Technischen Hochschule in Wien.

Unter Mitwirkung von:

Professor H. AMBRONN (Jena), Professor J. C. BOCK (Milwaukee, U. S. A.), Professor E. M. CHAMOT (Ithaca, U. S. A.), Professor H. CRANNER † (Aas, Norwegen), Dr. O. DAFERT (Wien), Professor G. DENIGÈS (Bordeaux), Professor A. ECKERT (Tetschen-Liebwerd), Professor F. EHRENHAFT (Wien), Professor F. EMICH (Graz), Dozent Dr. F. FEIGL (Wien), Professor E. FREUND (Wien), Professor R. GRENGG (Wien), Professor W. HABERFELD (Sao Paolo, Brasilien), Dr. K. HOROVITZ (Torronto), Professor H. KASERER (Wien), Dr. J. KISSER (Wien), Professor G. KLEIN (Wien), Professor Dr. P. D. C. KLEY (Delft, Holland), Professor L. KOFLER (Innsbruck), Dr. J. M. KOLTHOFF (Utrecht, Holland), Professor H. LIEB (Graz), Dr. G. LUNDE (Oslo, Norge), Professor R. MARESCH (Wien), Dozent A. MAYRHOFER (Wien), Professor H. MOLISCH (Wien), Professor L. MOSER (Wien), Professor F. PANETH (Berlin), Professor J. K. PARNAS (Lemberg), Professor V. PATZELT (Wien), Professor W. PAULI (Wien), Dozent Dr. H. PETTERSSON (Göteborg, Schweden), Prof. E. PHILIPPI (Innsbruck), Professor P. E. PICK (Wien), Professor F. PREGL (Graz), Professor E. PRIBRAM (Wien), Professor E. H. RIESENFELD (Berlin), Professor O. RICHTER (Brünn), Professor L. ROSENTHALER (Bern), Dozent P. SAXL (Wien), Professor H. SIEDENTOPF (Jena), Professor R. WASICKY (Wien), Professor F. ZARIBNICKY (Wien), Professor R. ZSIGMONDY (Göttingen).

VI. Band.

Mit 34 Abbildungen und 14 Tafeln.

Wien, 1928.

Eigentümer: Ing. J. Hellmann, Wien, XIX. Eroicagasse 19, und Privatdozent Dr. Robert Strebinger, Wien, IV. Rainergasse 27. — Verlag: W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse 21.

Inhaltsverzeichnis.

VI. Band, 1928.

A. Originalabhandlungen:

Seite

F. Böck und K. Beaucourt: Ueber Fehlerquellen bei der organischen Mikroelementaranalyse. I. u. II. 69, 133

E. M. Chamot und H. A. Bedient: Uranyl Acetate as a Reagent in Microscopic Qualitative Analysis 13

E. M. Chamot und C. W. Mason: Microscopic Chemical Reactions of the acids of Chlorine, Bromine and Iodine 82

M. Georges Denigès: Identification de l'Yohimbine par microcristallographie 113

F. Feigl: Ueber Tüpfelanalyse 50

A. Friedrich: Ueber die Molekulargewichtsbestimmung nach Barger-Rast 97

O. Hackl: Mikrochemischer Nachweis des Silbers als Sulfat 106

H. Honigl: Diffusionserscheinungen von Zinn bzw. Zink im Stahl und weichen Eisen 22

H. Jörg: Mikromolekulargewichtsbestimmung, Erfahrungen und Vereinfachung der Apparatur 34

H. Leitmeier: Ein sehr empfindlicher Nachweis der Phosphorsäure in Mineralien und Gesteinen 144

R. Lucas und Fr. Graßner: Mikroanalyse und chemisch-technische Untersuchungsmethodik 116

W. P. Malitzky: Ueber Tüpfelanalyse 157

K. L. Maljaroff: Anwendung der Oxalsäure in der mikrochemischen Analyse 92

K. L. Maljaroff: Eine einfache Vorrichtung zum Mikrofiltrieren . . . 103

A. Martini: Ueber zwei neue, äußerst empfindliche mikrochemische Reaktionen der Kadmiumsalze 1

Seite

A. Martini: Beiträge zur Spezialmikrochemie 28

A. Martini: Ueber einige neue brenzkatechinische Metallkomplexe und ihre Anwendung in der mikrochemischen Analyse 63

A. Martini: Ueber einige neuere innere Komplexe des metallischen Nitrosophenylhydroxylamins und ihre Anwendung bei der mikrochemischen Analyse 152

F. Pavelka: Eine empfindliche Tüpfelreaktion auf Fluoride 149

A. Verdino: Eine mikroanalytische Bestimmung des Quecksilbers in organischen Substanzen und über C-H-Bestimmung in solchen 5

B. Bücherschau:

G. Klein und R. Strebinger: Fortschritte der Mikrochemie in ihren verschiedenen Anwendungsgebieten. Verlag Franz Deutike, Leipzig und Wien 1928 67

Chemiker-Kalender 1928, 49. Jahrgang. Verlag Julius Springer, Berlin 68

N. A. Tananaeff: Qualitative chemische Analyse durch Tüpfelmethoden. Verlag Techn. Abteilung W. S. N. CH., Leningrad 1926 68

Paul Karrer: Lehrbuch der organischen Chemie. Verlag Georg Thieme, Leipzig 1928 111

A. General Catalogue of the Manufactures of Adam Hilger, Ltd., London 111

E. Abderhalden: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. V, Teil 2, Heft 11. Methoden der Bioelektrostatik. Rudolf Keller und Joseph Gicklhorn. Verlag Urban und Schwarzenberg, Berlin—Wien 1928 112

C. Referate:

A. Benedetti-Pichler: Kleine Mitteilungen zur Mikro-Maßanalyse . . 108

Originalabhandlungen.

Ueber zwei neue äußerst empfindliche mikrochemische Reaktionen der Kadmiumsalze.

Von Ardoino Martini.

(Litorals Universität Rosario, Argentinien.)

Trotzdem die mikrochemische Literatur zur Identifizierung des Kations Cd verschiedene Methoden kennt, so besitzt doch keine derselben solche spezifische und Empfindlichkeits-Charakteristika, daß sie von den verschiedenen Autoren allgemein vorgezogen würde, wie es zum Beispiel bei der schönen klassischen Aluminiumreaktion von Behrens der Fall ist, bei der man große durchscheinende oktaedrische Cäsiumalaunkrystalle erhält.

So schlagen Behrens-Kley[1] als Hauptunterscheidungsform die monoklinen Kadmiumoxalatprismen vor, Emich[2] die Fixierung der Kadmiumsalze in Schwefelverbindung in ionischer Lösung auf einer Faser Schießbaumwolle, wofür er ein Verfahren erfunden und beschrieben hat, Monnin-Chamot[3] zitiert hingegen die Reaktion mit Quecksilber- und Kaliumrhodanid, welche prismatische Krystalle ergibt von Cd $(CNS)_2$ Hg $(CNS)_2$, und J. M. Kolthoff und H. Hamer schließlich beschreiben zwei neue Reaktionen des Kadmiums mit Ammoniumrhodanid und Pyridin, und mit Bromkalium und Pyridin, die die Bildung von zwei schwer löslichen kristallinischen Verbindungen ergeben von der Formel Cd $(C_5H_5N)_2 . (CNS)_2$ resp. Cd. $(C_5H_5N)_2 . Br_2$. Betreffs der ersteren weist ihr Urheber darauf hin, daß sie stark beeinflußt wird durch das Vorhandensein von Metallen, die schwer lösliche Oxalate bilden, selbst wenn sie in äußerst geringer Menge vorhanden sind. Er empfiehlt daher, die störenden Kationen vorher abzuscheiden.[4] Was die zweite Reaktion betrifft, so kann man dieselbe nicht als eigentliche mikrochemische Reaktion ansprechen, denn meiner Ansicht nach sind mikrochemische Reaktionen nur solche Reaktionen, die „zur Bildung von kristallinischen, nicht elektrolytischen oder schwach elektrolytischen Präzipitaten führen, die durch ihre

[1] Mikrochemische Analyse, 1921.
[2] Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl., 1926.
[3] Elementary Chemikal Microscopy, 2. Aufl., 1921.
[4] Mikrochemie, Jahrg. II, Heft 5/10.

Form, Farbe, Dimensionen oder ihre sonstigen krystallographischen, geometrischen oder optischen Eigenschaften mikroskopisch identifiziert werden können".[5] Nach Behrens selbst zu schließen, ist die dritte Methode ebenfalls nicht sehr empfehlenswert, da sie im Punkte der Empfindlichkeit der Chlorcäsiumreaktion (Herrero-Ducloux), die ich selbst immer allen anderen vorgezogen habe, unterlegen ist.

Die Reaktionen von Kolthoff und Hamer haben den großen Nachteil, daß sie nicht spezifisch genug sind und Interferenzerscheinungen mit anderen Kationen in Ionengemischen aufweisen infolge der Leichtigkeit, mit der das Pyridin komplexe Verbindungen mit einer Menge anderer Kationen eingeht.

Die neuen von mir entdeckten Reaktionen, bei denen die Eigenschaft der organischen Basen entweder allein oder mit einigen Metallkationen Polybromüre bilden, sind an Spezifität und Empfindlichkeit allen vorstehend erwähnten überlegen.

Die erste dieser Reaktionen besteht darin, daß sich bei Beachtung der nachstehend beschriebenen Technik ein doppeltes Kadmium- und Bruzinbromür bildet, das in monoklinen in Rosettenform gruppierten Prismen krystallisiert.

Zu einem kleinen Tropfen einprozentiger Lösung von $CdCl_2$, der auf die Mitte eines Objektträgers gebracht ist, fügt man einen gleichen Tropfen gesättigte NaBr-Lösung. Mit einer Goldfeder läßt man langsam an den Rand der schon auf dem Plättchen befindlichen Flüssigkeit eine kleine Menge konzentrierte Bruzinazetatlösung fließen. Es bildet sich sofort ein weißes Präzipitat, das bei Untersuchung unter dem Mikroskop die auf der Mikrophotographie Fig. 1 abgebildeten charakteristischen Krystalle darbietet. Bei Wiederholung der gleichen Reaktion mit Lösungen von $CdCl_2$ zu 1/1000 und zu 0,5/1000 habe ich das gleiche Resultat erzielt.

In einer alle gewöhnlichen Kationen enthaltenden Ionenmischung habe ich versucht, die Reaktion unter den gleichen Bedingungen hervorzurufen, jedoch ohne Erfolg. Nach experimenteller Prüfung, welches Ion oder welche Ionen die Reaktion verhindert hatten, habe ich dieselbe erneut wie folgt vorgenommen:

Ich habe zuerst den Tropfen horizontal auf den Objektträger gebracht und darauf an einem Ende desselben mittels einer Gold-

---

[5] Martini, Metodo y manipulaciones microquimicas 1925

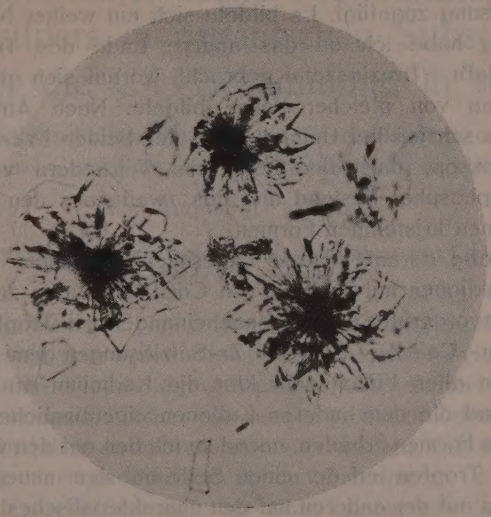


Fig. 1.
Kadmium-Bruzin-Bromür-Krystalle.

Fig. 2.
Kadmium-Chinin-Bromür-Krystalle.

feder etwas CsCl und dann einen Tropfen gesättigter Natriumphosphatlösung zugefügt. Es bildete sich ein weißer Niederschlag. Gleichzeitig habe ich an das andere Ende des Tropfens das Reagens NaBr + Bruzinazetat gebracht, worauf sich gleichfalls ein Niederschlag von gleicher Farbe bildete. Nach Auflegung des Deckglases sah ich bei Untersuchung der beiden Präzipitate unter dem Mikroskop, daß das erste aus Tetraedern von Zäsiummagnesiumphosphat bestand und das zweite aus den schon oben beschriebenen kristallinen Formen.

Ich habe darauf weitere Experimente gemacht und gleichzeitige Reaktionen mit Tropfen von $CdCl_2$-Lösungen zu 1/1000 und 0,5/1000 hervorgerufen, welche nacheinander mit Tropfen von gesättigten Cu-, Ca-, Ba-, Sr-, Co-, Zr-Salzlösungen gemischt wurden. Ich habe in allen Fällen sehr klar die Kadmium-Bruzin-Bromürkrystalle und die den anderen Kationen eigentümlichen krystallographischen Formen erhalten, nachdem ich den auf den Objektträger gebrachten Tropfen auf der einen Seite mit dem neuen Kadmiumreagens und auf der anderen mit den charakteristischesten der oben angeführten mikrochemischen Ionensalzreagenzien behandelt hatte. Dies bewies also in schlagender Weise den spezifischen und äußerst empfindlichen Charakter des neuen Reaktionsmittels.

Die andere neue, der ersten an Spezifität und Empfindlichkeit gleichkommende Reaktion ist folgende: Zu einem kleinen auf die Mitte des Objektträgers gebrachten Tropfen von $CdCl_2$-Lösung von 1 : 1000 fügt man zunächst etwas gesättigte NaBr-Lösung und darauf einen kleinen Tropfen konzentrierte essigsaure Lösung von Chininsulfat. Es bildet sich ein weißes Präzipitat, das unter dem Mikroskop die in der Mikrophotographie Fig. 2 gezeigten krystallographischen Eigenschaften aufweist. Die Reaktion wurde wiederholt mit einer Lösung von $CdCl_2$ von 0,5 : 1000 und hat in ganz klarer Weise die gleichen Krystalle ergeben. Unter Beibehaltung der gleichen Technik, jedoch unter Ersatz des Bruzinazetats durch das Chininsalz in den schon beschriebenen und reproduzierten Reaktionen, habe ich in allen Fällen Resultate erzielt, die mit den vorstehenden übereinstimmten, was ebenfalls den hohen Spezifitäts- und Empfindlichkeitsgrad dieses zweiten Reagens dartut, das genau wie das erste zur Identifizierung des Kadmiums auch in Gemischen dienen kann, selbst wenn die anderen vorhandenen Kationen sich in Form sehr konzentrierter Lösungen vorfinden.

Eine mikroanalytische Bestimmung des Quecksilbers in organischen Substanzen und über die C-H-Bestimmung in solchen.

Eine mikroanalytische Bestimmung des Quecksilbers in organischen Substanzen und über die C-H-Bestimmung in solchen.

Von August Verdino.

(Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz, Vorstand Professor Fritz Pregl.)

Nur selten ist das Quecksilber am Aufbau organischer Substanzen beteiligt und selten ist daher der Analytiker in die Lage gekommen, quecksilberhaltige Körper zu analysieren. Schon bei der C-H-Bestimmung solcher war man in früheren Zeiten genötigt, besondere Anstalten zu treffen, um zu vermeiden, daß das bei der Verbrennung der quecksilberhaltigen Substanzen entstehende metallische Quecksilber sich im Chlorkalziumrohr kondensiert. Meistens hat man sich dazu zusammengerollter Goldblättchen bedient. Schon vor Jahren wurde diese Frage inbezug auf die bestehende Form der mikroanalytischen C-H-Bestimmung untersucht und zum freudigen Erstaunen hat es sich dabei herausgestellt, daß keinerlei Vorkehrungen besagter Art getroffen werden müssen, weil durch die „Universalfüllung" des Verbrennungsrohres das Quecksilber vollkommen zurückgehalten wird. Vermutlich sind es die Silberspiralen und das Bleisuperoxyd, die den Uebertritt von metallischem Quecksilber in das Chlorokalziumrohr verhindern und somit keinerlei Aenderung der bisherigen Methodik erfordern. Zum Schluß folgen dafür die Beleganalysen.

Anders steht es hingegen mit der mikroanalytischen Bestimmung des Quecksilbers selbst in organischen Substanzen. Nach Analogie mit der elektrolytischen Kupferbestimmung wäre eine elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers ob der relativen Einfachheit der erforderlichen Operationen die wünschenswerteste. Aus diesem Grunde wurde mit der für die elektrolytische Kupferbestimmung dienenden Apparatur eine Reihe von Vorversuchen gemacht, die im wesentlichen folgendes Ergebnis zeigen:

1. Es gelingt allerdings nur einen Teil des Quecksilbers auf der Platinelektrode metallisch abzuscheiden, doch ist dieser Ueber-

zug außerordentlich leicht abzustreifen und infolge der Flüchtigkeit des Quecksilbers nimmt er beständig stark an Gewicht ab.

2. Es wurden Versuche angestellt, das Quecksilber auf der mit Kupfer überzogenen Platinelektrode zu amalgamieren, um ein Festhalten darauf zu erzielen. Auch diese Versuche zeigten, daß das ausgeschiedene Kupferamalgam leicht zu verletzen ist und daß es außerordentlich leicht Quecksilber durch Verdampfen verliert.

3. Schon die beiden vorausgegangenen Versuchsreihen ließen erkennen, daß Gold als Amalgamierungsmaterial an der Elektrode für die Quecksilberbestimmung unentbehrlich sein dürfte, und um die Herstellung einer besonderen Goldelektrode zu vermeiden, wurde die in Gebrauch befindliche Platinelektrode in der üblichen Weise elektrolytisch mit einer Auflage von rund 50 mg reinen Goldes versehen.

Zu diesem Zweck wurden 50 mg reines Goldblech in Königswasser gelöst und wiederholt am Wasserbade nach Hinzufügen von Wasser zur Trockene abgedampft. Dieser Rückstand in 5 ccm Wasser gelöst und mit 0,65 g reinem Kaliumzyanid versetzt, diente bei 3,5 Volt Spannung und 55° Temperatur durch zwei Stunden zur Abscheidung des Goldes auf der Netzelektrode als Kathode.

Auch da zeigte es sich, daß geringfügige, aber stetige Gewichtsabnahmen der aufgeladenen Quecksilbermenge erfolgen; sie sind aber innerhalb der Arbeitsdauer einer Bestimmung doch so gering, daß sie völlig vernachlässigt werden können. So betrug diese Gewichtsabnahme bei 7 mg Hg auf 50 mg Gold amalgamiert im Mittel pro Stunde 0,01 mg. In einem zweiten Falle wurden auf dieselbe Goldmenge 17,7 mg Hg niedergeschlagen. Die Gewichtsabnahme pro Stunde war in diesem Falle etwas größer, und zwar 0,013 mg. In einem dritten Falle wurden 4,3 mg Hg aufgeladen und der Gewichtsverlust von je 5 zu 5 Minuten geprüft. Er betrug anfänglich für 5 Minuten im Mittel 0,002 mg. Später, nach etwa 40 Minuten, war der Gewichtsverlust pro 5 Minuten gar nur 0,001 mg. Bei allen Versuchen war der Gewichtsverlust zu Beginn der Versuchsreihe größer als später, offenbar weil die zum Schluß niedergeschlagenen Quecksilbermengen mit weniger Gold legiert sind als die erst abgeschiedenen. Daraus erklärt sich vielleicht auch die erst später erkannte Notwendigkeit, die Elektrolyse zur Sicherung der

Vollständigkeit des Resultates nicht kürzer als 40 Minuten lang andauern zu lassen.

Bei den ersten Versuchen wurden Quecksilberbestimmungen in einer schwach schwefelsauren Lösung von Quecksilbersulfat von bekanntem Gehalte vorgenommen, bei der rund 3 mg metallisches Quecksilber zur Abscheidung kamen. Die in der üblichen Weise mit Salpetersäure, Wasser, Alkohol und Aether gereinigten Elektroden, von denen die vergoldete Netzkathode zuvor gewogen worden war, wurden in der üblichen Weise in das Elektrolysengefäß eingesetzt und bei einer Spannung von nicht unter 3,5 Volt und nicht über 4 Volt, sowie bei einer Temperatur von 40°, die durch Eintauchen des Elektrolysengefäßes in ein mit Wasser gefülltes Becherglas gesichert war, die Elektrolyse durch 40 Minuten fortgesetzt. Temperaturen über 45° empfehlen sich namentlich bei Anwesenheit von Halogen nicht, weil scheinbar Quecksilberchlorid in merklichen Mengen entweicht. Ueberdies scheint die Elektrolyse bei 40° sicherer vor sich zu gehen als bei höherer Temperatur, auch dann, wenn Halogen nicht zugegen ist. Nach dieser Zeit wurde durch Wechseln des Becherglases gegen ein solches, das mit kaltem Wasser gefüllt war, zuerst die Elektrolysenflüssigkeit abgekühlt und hierauf bei geschlossenem Stromkreis die Elektroden in der üblichen Weise herausgezogen und die Kathode der Reihe nach in Wasser, Alkohol und Aether eingetaucht und nur durch Schwenken an der Luft getrocknet. Erst seit Verwendung der vergoldeten Kathode hat es sich stets auch bei Cu-Bestimmungen als notwendig erwiesen, den umgebogenen Griff der Elektrode, der in das mit Quecksilber gefüllte Kontaktnäpfchen eintaucht, in der Flamme schwach auszuglühen, weil es nun oft vorkommt, daß minimale Quecksilbertröpfchen daran haften bleiben und das Resultat in der nachteiligsten Weise beeinflussen. Nach eingetretener Gewichtskonstanz — das ist in 5 Minuten — wird gewogen. Da in diesem Falle das zu bestimmende Element selbst gewogen wird, ist es notwendig, vor jeder Wägung den Nullpunkt der Wage neuerlich zu bestimmen, weil schon die normalen, täglichen Nullpunktschwankungen einen wesentlichen Einfluß auf die Bestimmung selbst ausüben. Die Abweichung zwischen der theoretisch geforderten und praktisch in dieser Weise gefundenen Quecksilbermenge in 5 ccm betrug im Durchschnitt nicht mehr als $\pm$ 0,005 mg.

Aus später sich ergebenden Gründen wurde auch untersucht,

wie die Elektrolyse von Quecksilbersulfat und von Quecksilberchlorid in salpetersaurer Lösung verläuft. In beiden Fällen zeigte es sich, daß auch in salpetersaurer Lösung (konz. HNO_3 1 : 9 H_2O) korrekte Werte unter den sonst gleichen Arbeitsbedingungen zu erhalten waren.

Die wenigen organischen Quecksilberverbindungen, die zur Verfügung standen, ermöglichten immerhin die Ermittlung eines empfehlenswerten Zersetzungsverfahrens als Vorakt für die durchzuführende Elektrolyse. Der nächstliegende Gedanke war der, die Zersetzung auf dem Wege der sogenannten „nassen Verbrennung" mit konz. Schwefelsäure und Salpetersäure vorzunehmen. Dieses Verfahren hat allerdings richtige Werte, aber nur bei einer einzigen Quecksilberverbindung ergeben, bei den übrigen uns dermalen zur Verfügung stehenden leider nicht; dies war der Anlaß dafür, zu untersuchen, ob die Vorbehandlung mit konz. Schwefelsäure und Salpetersäure bei der Siedetemperatur dieses Gemisches überhaupt zu richtigen Quecksilberwerten führen kann. In dieser Richtung ausgeführte Versuche mit bekannten Mengen von Quecksilbersulfat haben allerdings ergeben, daß fehlerhafte Resultate in diesem Falle nicht auftreten, wohl aber stets dann, wenn größere Mengen von Halogen zugegen sind.

Aus diesem Grunde mußte leider das sonst so bequeme Verfahren der „nassen Verbrennung" aufgegeben werden, um ein allgemein anwendbares an dessen Platz zu setzen. Dieses ist die Zerlegung der organischen Substanzen in der Bombe mit konz. Salpetersäure, in der Regel durch Erhitzen auf 270 bis 280°, während zweier Stunden. Für die Menge von 3 bis 5 bis 8 mg genügen hiezu 10 Tropfen konz. Salpetersäure ($d = 1{,}41$). Die Abwägung der Substanz erfolgt in bekannter Weise in der offenen Schmelzpunktkapillare aus Hartglas.

Nach dem Erkalten wird durch vorsichtiges Erwärmen des ausgezogenen Endes der Bombe der dort kondensierte Flüssigkeitstropfen zurückgetrieben, neuerlich bis zum Erkalten gewartet und dann erst die Bombe in der üblichen Weise geöffnet. Die abgesprengte Spitze wird zuerst über dem Elektrolysengefäß ausgespült und dann der Inhalt der Bombe quantitativ ins Elektrolysengefäß übergeführt, wobei namentlich darauf geachtet werden muß, daß die für die Abwägung der Substanz benutzte und in der Bombe

verbleibende Kapillare wiederholt sorgfältig durchgespült wird, um die darin enthaltene quecksilberhaltige Salpetersäure völlig in das Elektrolysengefäß überzuführen. Wenn man jedesmal nur sehr kleine Mengen Wasser zum Ausspülen benützt und dafür mindestens zehnmal das Nachwaschen im Innern der Bombe vornimmt, so stört es durchaus nicht, daß die Kapillare während der ganzen Prozedur in der Bombe zurückbleibt.

In das Elektrolysengefäß, das nun etwa 5 ccm Flüssigkeit enthalten soll, führt man, wie früher beschrieben, die beiden Elektroden ein und elektrolysiert durch 40 Minuten bei 3,5 Volt und einer Temperatur von 40°. Die Beendigung der Elektrolyse und die Behandlung der vergoldeten Netzkathode bis zur definitiven Wägung erfolgen wie bereits früher beschrieben.

Mit diesem Verfahren sind von allen bisher zugänglich gewesenen Quecksilberverbindungen korrekte Werte zu erhalten gewesen, die innerhalb der üblichen Fehlergrenzen mit der Theorie übereinstimmen.

„Die untersuchten Quecksilberverbindungen stammen teils von Herrn Professor S t a u d i n g e r, namentlich aber von Herrn Professor S c h ö l l e r, denen wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank für deren Ueberlassung ausdrücken."

Elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers.

a) Aus einer schwach schwefelsauren Lösung von $HgSO_4$.

Ber.: 2,477 mg Hg in 5 ccm Lösung.

Bedingungen: 3 Volt, 25 Minuten, 40° C, 5 Minuten kalt.

Resultate: 1. 2,475 mg Hg
2. 2,480 „ „
3. 2,474 „ „
4. 2,475 „ „
5. 2,482 „ „

b) Aus einer salpetersauren Lösung (1 ccm konz. HNO_3 auf 9 ccm H_2O), von $HgSO_4$.

Ber.: 2,840 mg Hg in 5 ccm Lösung.

Bedingungen: 2,5 Volt, 25 Minuten bei 40° C, 5 Minuten kalt.

Resultate: 1. 2,840 mg Hg
2. 2,843 „ „
3. 2,837 „ „
4. 2,829 „ „
5. 2,838 „ „
6. 2,836 „ „

c) Aus einer salpetersauren Lösung (1 ccm konz. HNO_3 auf 9 ccm H_2O) von $HgCl_2$.

Ber.: 3,602 mg Hg in 5 ccm Lösung.

Bedingungen: 3.2 Volt, 30 Minuten bei 40° C, 5 Minuten kalt.

Resultate: 1. 3,596 mg Hg
2. 3,611 „ „

Prüfung auf Konstanz der Elektrode.

1. 7 mg Hg auf 50 mg Gold.

Gewicht nach der Elektrolyse		7,891 mg
„ „	2 Stunden	7,853 „
„ „	5 „	7,814 „

2. 17,7 mg Hg auf 50 mg Gold.

Gewicht nach der Elektrolyse		18,557 mg
„ „	1 Stunde	18,518 „
„ „	2 Stunden	18,489 „
„ „	23 „	18,253 „
„ „	53 „	17,947 „

3. 4,1 mg Hg auf 50 mg Gold.

Gewicht nach	5 Minuten	5,291 mg
„ „	10 „	5,290 „
„ „	15 „	5,286 „
„ „	20 „	5,283 „
„ „	25 „	5,280 „
„ „	40 „	5,275 „
„ „	60 „	5,269 „

Analysen.

Substanz	Einwage in mg	mg Hg	% Hg gef.	% Hg ber.	△ %
Dipropylquecksilbermerkaptid, $(C_3H_7S)_2$ Hg.	4,240	2,415	56,96	57,18	— 0,22
	8,227	4,689	57,00	57,18	— 0,18
	7,673	4,396	57,29	57,18	+ 0,11
Pyridindimercurichlorid-Chlorwasserstoff, $C_5H_5N \cdot HCl \cdot 2\,HgCl_2$	4,418	2,691	60,91	60,92	— 0,01
	2,975	1,819	61,14	60,92	+ 0,22
	3,630	2,207	60,80	60,92	— 0,12
p-Oxyphenylquecksilberchlorid $OH \cdot C_6H_5 \cdot HgCl$	2,625	1,597	60,84	60,95	— 0,11
	6,772	4,123	60,88	60,95	— 0,07
	4,180	2,551	61,03	60,95	+ 0,08
Methylester der α-Azetatquecksilber-β-Phenylpropyläther-Hydracrylsäure, $C_{15}H_{20}O_5Hg$	3,252	1,350	41,51	41,73	— 0,22
	5,250	2,201	41,92	41,73	+ 0,19
	4,798	2,002	41,73	41,73	0,00
	4,671	1,952	41,79	41,73	+ 0,06
Methylester der α-Azetatquecksilber-β-Phenylmethyläther-Hydracrylsäure $C_{13}H_{16}O_5Hg$	4,409	1,960	44,45	44,31	+ 0,14
	6,580	2,916	44,32	44,31	+ 0,01
Methylester der α-Chlorquecksilber-β-Phenylmethyläther-Hydracrylsäure, $C_{11}H_{13}O_3HgCl$	7,247	3,377	46,60	46,74	— 0,14
	5,940	2,762	46,50	46,74	— 0,24
Azetatquecksilber-Cyclohexen-Methyläther $C_9H_{16}O_3Hg$	3,556	1,912	53,77	53,82	— 0,05
	4,270	2,305	53,98	53,82	+ 0,16
Äthylenazetatquecksilber $C_6H_{10}O_4Hg$	8,455	4,900	57,95	57,86	+ 0,09
	5,857	3,396	57,98	57,86	+ 0,12

C-H-Bestimmungen in Quecksilberverbindungen.

Substanz	Einw. mg	mg H_2O	mg CO_2	% H gef.	% H ber.	% C gef.	% C ber.
1. Methylester der α-Azetatquecksilber-β-Phenylpropyläther-Hydracrylsäure $C_{15}H_{20}O_5Hg$	5,525	2,01	7,54	4,04	4,19	37,22	37,44
2. Methylester der α-Azetatquecksilber-β-Phenylmethyläther-Hydracrylsäure $C_{13}H_{16}O_5Hg$	3,790	1,25	4,76	3,67	3,56	34,25	34,46
3. Methylester der α-Chlorquecksilber-β-Phenylmethyläther-Hydracrylsäure $C_{11}H_{13}O_3HgCl$	5,740	1,66	6,46	3,24	3,05	30,69	30,76
4. Azetatquecksilber-cyclohexen-Methyläther $C_9H_{16}O_3Hg$	4,229	1,69	4,46	4,47	4,33	28,76	28,97
5. Äthylenazetatquecksilber $C_6H_{10}O_4Hg$	6,467	1,64	4,93	2,84	2,91	20,79	20,77

Uranyl Acetate as a Reagent in Microscopic Qualitative Analysis.

By E. M. Chamot and H. A. Bedient.

Contribution from the Laboratory of Chemical Microscopy, Baker Laboratory of Chemistry, Cornell University, Ithaca, N. Y.

The microchemical test for sodium by means of uranyl acetate has justly long been regarded as one of the best examples of reactions applicable to microscopic qualitative analysis, for the reaction product — $NaC_2H_3O_2 . UO_2(C_2H_3H_2)_2$ — is a salt of high molecular weight, low in sodium (6,8%), of very low solubility (insoluble in alcohol), and crystallizes readily with a crystal habit constant and peculiar to sodium. It does not form hydrates nor metastable forms under the conditions which obtain in the operations involved in the detection of sodium in microscopic qualitative analysis. Moreover, if malformed crystals of the double salt should separate (wich very rarely happens even in the presence of colloidal matter), there is little danger of confusing them with crystals of the reagent for the tetrahedra [1] of sodium uranyl acetate are isotropic (cubic system) while the reagent, $UO_2(C_2H_3O_2)_2 . 2H_2O$, separates from test drops in crystals which are anisotropic in all positions (orthorhombic), (see Plate III, Fig. 4). Observations made between crossed nicols should thus remove any doubt which might arise in the mind of the analyst should he by chance have to deal with a case of abnormal crystallization.

When, however, certain bivalent elements are present, together with sodium, and a drop of such a solution is tested in the manner discussed below, the regular tetrahedra of the double sodium salt may no longer separate but instead a series of very complex salts are formed corresponding to the general formula — $NaC_2H_3O_2 . R(C_2H_3O_2)_2 . 3UO_2(C_2H_3O_2)_2 . nH_3O$. In which R may be Mg, Zn, Cd, Fe", Ni", Co", Mn" or Cu". This group forms an isomorphous series of triple acetates.

All of these facts have long been known and several comprehensive investigations have been made upon the reliability, sensitivity and the sources of error of the reaction. Nevertheless, beginners so often have trouble with the test and its interpretation, when perfomed upon material of unknown composition, that the

[1] K, Rb, Cs, NH_4 give long slender anisotropic needles or prisms.

present investigation was undertaken as an attempt (1) to discover the cause of these errors (2) to ascertain if conditions of equilibria could be found which would lead to the separation of triple uranyl acetates containing alkali metals other than sodium, or containing copper, or silver in place of sodium.

Wertheim (1843)[2] appears to have been the first to describe the double salt, sodium uranyl acetate, but it was not until 1869 that any analytical application was made of this reaction. In that year Winchler[3] suggested it as a method for detecting uranium. In 1883 Streng[4] proposed the reaction for the microchemical detection of sodium and described the test in detail. Three years later[5] he pointed out that the sensitivity of the reaction for sodium could be greatly increased by taking advantage of the formation of what he believed to be a triple sodium magnesium uranyl acetate, to which he ascribed the formula — $NaC_2H_3O_2 . Mg(C_2H_3O_2)_2 . 3\,UO_2(C_2H_3O_2)_2 . 9\,H_2O$. Streng made a very comprehensive study of this interesting salt and showed that it was one of a series in which magnesium was replacable by other bivalent elements. The importance of this last observation has not been sufficiently emphasized in our textbooks on microchemistry. The publication of Behrens' classical „Anleitung“[6] gave prominence to the Streng reaction for sodium and for magnesium, and the uranyl acetate reaction immediately took its place as a standard method for the identification of these two elements. In 1890 Schrimper[7] described this same method for the detection of sodium and magnesium but he makes reference to neither Streng's nor to Behrens' work, although it is probable that his work was based upon the investigations of these two men.

The factors controlling the reaction in its practical applications to the examination of materials of unknown composition received rather scant attention until this phase was taken up by Schoorl,[8] and Lenz and Schoorl[9] in 1909 and 1911. Schoorl made a

---

[2] Wertheim, Journ. f. prakt. Chem. 29, 209 (1843).
[3] Winchler, Zeitschr. anal. Chem. 8, 387 (1869).
[4] Streng, Oberhess. Gesellsch. f. Natur- u. Heilkunde 22, 258 (1883).
[5] Streng, ibid 24, 56 (1886).
[6] Behrens, Anleit. z. mikrochem. Analyse, Voss., Leipzig 1895.
[7] Schrimper, Flora, 73, 214, 1890.
[8] Schoorl, Zeitschr. anal. Chem. 48, 604 (1909).
[9] Lenz u. Schoorl, Zeitschr. anal. Chem. 50, 263 (1911).

number of valuable suggestions relative to the method of applying the reagent, and the sources of error to be guarded against. He suggested the use of ammonium uranyl acetate as a reagent instead of uranyl acetate because of the much greater solubility of the ammonium double salt and because its long acicular crystals are more easily differentiated from the sodium double and triple salts. He further showed that by means of uranyl acetate both potassium and sodium could be detected simultaneously provided the material contained potassium in a ratio of not more than 5 to 1 of sodium.[10] If the material contained more than five times as much potassium as sodium, few crystals of the sodium double salt appeared even if the test drop was allowed to go to dryness. Conversely if much more sodium than potassium was present, no crystals of the salt $KC_2H_3O_2 . UO_2(C_2H_3O_2)_2 . {}^1/_2 H_2O$ [11] (tetragonal prisms) appeared. Lenz and Schoorl, however, in the second paper [12] conclude that ammonium uranyl acetate offers no real advantage over uranyl acetate and that the latter reagent yields a test of the same degree of sensitivity as the former. They also further discuss the sources of error due to the presence of alkalies other than sodium.

The results of Lenz and Schoorl have not received the attention they have deserved, nor have their cautions regarding the limitations of the uranyl acetate reaction for sodium and for magnesium been sufficiently heeded by most analysts.

No further work either upon the double or triple uranyl acetates nor upon their applications to microchemical analysis appears to have been published until 1920 when Miholic [13] tested the practicability of the triple acetates for the quantitative determination of sodium. He found the solubility of the sodium magnesium uranyl acetate to be 4,62 grams in 100 cc of water at 20° C and that therefore, the method was of no quantitative value.

Our own work was well on toward completion before we were able to obtain access to Miholic's paper. Although he in no way touches upon the applications of uranyl acetate to microscopic qualitative analysis, his study of the double and triple uranyl

[10] Kley in his revision of Behrens' „Anleitung" states that the test may be unreliable if the ratio of K to Na is greater than 2 : 1.

[11] Schoorl, Zeitschr. f. anal. Chemie, 48, 604 (1909).

[12] Lenz u. Schoorl, Zeitschr. f. anal. Chem. 50, 263 (1911).

[13] Miholic, Bul. Acad. Sci. Zagreb Univ. 1920, 16; Chem. Abs. 15, 2595.

acetates led him to believe that the formulae ascribed to certain of these salts were probably incorrect and that the so-called triple acetates have no constant nor definite composition. Our results confirm his conclusions.[14]

Since the composition of these complex salts has little to do with the use of uranyl acetate as a reagent in qualitative analysis, we will defer discussing this particular phase of the problem. The chief results we have obtained which have a direct bearing upon qualitative analysis may be briefly summarized as follows:

No other element or compound was found which gives with uranyl acetate tetrahedral crystals belonging to the cubic system (see Plate I, Fig 1). This test is, therefore, characteristic of sodium and is peculiar to this element.

The test is so exceedingly sensitive that for very exact work, the uranyl acetate reagent must be specially purified and the test performed upon a silica object slide. The reagent cannot be kept sodium free for any length of time in glass bottles even in the dry condition. We have found that all the uranyl acetates sold to us as „sodium free" give distinct tests for sodium. Sodium-free uranyl acetate can be prepared by extracting dry uranyl acetate with absolute alcohol in which sodium uranyl acetate is insoluble.

Schoorl's estimate of 0,01 μgram as the sensitivity of the uranyl acetate reaction as applied to pure sodium acetate is probably not overestimated, providing the analyst is skilled, but in mixtures containing salts of other elements our investigations indicate that it is doubtful if a sensitivity of over 0,8 to 0,5 μgram can ordinarily be obtained.

It has been pointed out above that in the presence of the other elements of Group I in excess of sodium, the double acetate test is unreliable.

Obviously all compounds yielding an insoluble precipitate with ruanyl acetate must be absent (e. g. phosphates, soluble hydroxides, carbonates, ferro and ferricyanides, etc.). The presence of practically all elements, save those forming triple acetates, which form double acetates with uranyl acetate, may

[14] Most of our knowledge relative to the formulae of the salts of uranyl is due to: Wertheim, Journ. f. prakt. Chem. 29, 209 (1845); Weselsky, Journ. f. prakt. Chem. 75, 55 (1858); Rammelsberg, Ann. d. Phys 24, 294 (1884).

seriously interfere, mask or actually prevent the formation of sodium uranyl acetate, this is especially true of Ca, Sr, Ba, Pb, and Ag when present in excess: the cause of this interference is not clear, but it appears to be partly due to the decreased concentration of the uranyl acetate reagent through the formation of double salts with these elements, thus leaving less reagent to unite with the sodium present. Ca, Sr, Ba, Pb, may be removed by means of sulphuric acid, or oxalic acid may be used in neutral or slightly alkaline solution. The supernatant liquid may be decanted or filtered, and the practically clear solution, after fuming off the excess of SO_4 and treatment with acetic acid, is evaporated to dryness on platinum or silica. The dry residue is transferred to an object slide, moistened with water and evaporated to a thin dry film by gentle heat or blowing on the drop. The reagent is then applied as described below.

By substituting zinc uranyl acetate, however, for normal uranyl acetate, we have found that the triple uranyl acetate reaction is fully as sensitive as the double acetate reaction, contrary to Schoorl, and is not at all interfered with by the presence of other alkali metals, hence is applicable to the examination of all sorts of mixtures, but in order to obtain constantly reliable results, zinc uranyl acetate should be carefully prepared in platinum or silica and recrystallized. Addition of zinc acetate to the material to be tested prior to the application of the uranyl acetate does not give as dependable results as the employment of the purified well-crystallized double salt.

We have had no such success with Streng's magnesium uranyl acetate reagent nor with cadmium uranyl acetate. For we have been unable to obtain magnesium or cadmium salts or metals free from sodium either by purchase of salts or the preparation from purchased metals. Pure zinc, can however, be easily obtained. We have also found it impossible to purchase salts of cobalt and nickel free from sodium. Pure cobalt uranyl acetate when free from sodium appears to be an excellent reagent for sodium, though we believe inferior to the zinc uranyl acetate and not worth the labor of purification of the commercial salt.

In our opinion, in zinc uranyl acetate we have the best possible reagent for the detection of sodium, providing the test is properly performed. The method of applying the reagent suggested by

Behrens has given us the most consistent results. The material to be tested is moistened with a tiny drop of water made acid with acetic acid and evaporated to dryness on a silica slide. Adjacent to the film of dry residue is placed a drop of dilute acetic acid into which are introduced several tiny fragments of uranyl acetate or zinc uranyl acetate, the drop is warmed gently to assist solution. The reagent drop is then carefully drawn across the dry film by means of a drawn out silica rod or platinum wire — care being taken to avoid as much as possible flooding the dry film — in a few seconds crystals of the double or triple uranyl acetates will appear along the edges of the channel of liquid.[15] In case elements forming triple acetates are also present, a supersaturated solution usually results or there may be an immediate precipitation of a granular mass of indeterminate crystal form — scratching the slide, with the wire or rod, in the reagent channel or crushing the malformed crystals at the edges will almost invariably lead to the formation of crystals of characteristic habit.

The tendency of the triple acetates to form supersaturated solutions and metastable compounds appears to be the main cause of error in testing for sodium in the presence of the bivalent elements which form with sodium, triple uranyl acetates.

The formation of supersaturated solutions of the alkali double uranyl acetates other than sodium is also responsible for unsatisfactory tests for K, Rb, Cs, and NH_4.

In ordinary practice, providing boiling on the slide is avoided, recourse to silica object-slides is unnecessary unless mere traces of sodium are to be searched for, since only infinitely small amounts pass into solution from glass slides acted upon by neutral or weakly acid solutions of soluble salts.

As already stated above, solutions of uranyl acetate must not be kept in glass for use as a reagent for the detection of sodium.

---

[15] When the senior author visited Behrens' laboratory in Delft in 1898 he found the method as outlined in use, but whether it was original with Behrens, we probably shall never know, Schoorl in 1900 suggested covering the dry residue with the reagent solution. This does not appear to give as consistently good results as the „streak" method of Behrens. No mention of this „streak" method appears in Behrens' „Anleitung" nor in the later editions edited by Kley. The statement is merely that the reagent drop is to be applied the the dry residue.

nor can the solid salt be safely kept in glass bottles or vials. It is best to prepare the solution, whether it be that of normal uranyl acetate or of zinc uranyl acetate on a platinum foil or on a silica objectslide, or in a tiny silica crucible. The solid reagent may be kept in silica (Emich)[16] or ebonite tubes, or in vials lined with paper or wax.

Whether the double acetate or triple acetate reaction is employed for detecting sodium, strong mineral acids must be removed by evaporation or treatment with sodium free ammonium acetate.

Let us now consider the possible separation of crystals which may occur when uranyl acetate is employed in the manner suggested — i. e. a channel of concentrated reagent drawn across but not flooding the residue to be tested.

Group I. Periodic System — Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au.

All the members of this group form double acetates with the exception of Au.

Of these sodium alone gives light yellow isotropic tetrahedra, most of which appear black by transmitted light (Plate 1, Fig. 1), all the others yield anistropic prisms or needles. (Plate I, Figs. 2, 3, 4; Plate III, Fig. 3.)

K and Rb uranyl acetates separate as four-sided prisms with pyramidal ends, or sometimes as thin plates, belonging to the tetragonal system. Cs forms first more or less rectangular or lozenge-shaped masses, later clusters of radiating thin plates appear (Plate I, Fig. 4) these later develop into very long, very thin plates which when viewed edge-wise seem to be slender needles (Plate III, Fig. 3).

Sodium alone yields crystals of a triple acetate with $Cu^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, and $Fe^{\cdot\cdot}$. We were unable to produce a triple acetate ni which $Li^{\cdot}$, $Cu^{\cdot}$, or $Ag^{\cdot}$ replaced sodium.

When the other members of this group are present in excess of sodium, the sodium test is usually unsatisfactory or fails. Recourse may then be had to zinc uranyl acetate as a reagent. This is simpler than treatment with tartaric acid or perchloric acid to remove the potassium, rubidium or cesium. When silver is present there is usually formed difficultly soluble silver acetate, in plates and prisms, these plates are very thin, elongated, six-sided with the acute angle

[16] Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl., 176.

equal to 90°. Silver uranyl acetate may also, but rarely, separate in crystals resembling the acetate but having the acute angle between 49° and 50°.

Group II. Gl, Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Hg.

No reaction with mercury.

The double uranyl acetates of Gl, Mg, Zn and Cd, are so soluble that they will not separate under the conditions of the test as above described. But when sodium is also present, triple uranyl acetates are formed with Mg, Zn, Cd.

If the reagent is saturated and the material to be tested consists of acetates, masses of hair-like needles are formed by calcium but they almost immediately float loose from the edge of the channel and redissolve. Strontium behaves somewhat similarly, but the hair-like masses, bundles, and sheaves persist. With Ba, similar fine needles at first separate followed by large well-formed, well-defined, masses of square plates (Plate I, Fig. 8), later sheaves and finally bundles of stout prisms appear (Plate III, Fig. 1). In the presence of much Ca, Sr, and Ba the test for sodium may fail unless the zinc double salt is employed. When Mg, Zn, Cd, and Na are present, triple acetates are formed. (Plate II, Figs. 1, 2, 3.)

Of these triple acetates that of Cd separates in the largest crystals, zinc next in size and magnesium the smallest of this group.

Group III.

Tl' (but not Tl'') forms a double uranyl acetate closely resembling that of K (Plate I, Fig. 5) but none of the other members of Group III form double or triple uranyl acetates.

Group IV.

Lead acetate forms with a saturated solution of the reagent trichiten crystals in great masses.

Rarely slender prisms may be obtained. This reaction is ordinarily not obtainable with lead nitrate or soluble salts of lead other than the acetate (Plate III, Fig. 2). None of the other members of Group IV give uranyl salts which separate under the conditions which obtain in the test.

Group V.

No recognizable reactions.

Group VI.

No recognizable reactions.

Group VII.

Maganese (ous) alone yields a reaction, forming both a very soluble double and less soluble triple acetate. (Plate II, Fig. 4.)

Group VIII.

Fe", Co", and Ni", alone needs consideration. All three of these elements yield triple acetates with sodium and uranyl acetates. Of these three elements the triple acetate formed by Fe" yields the smallest crystals. (Plate II, Figs. 6, 7, 8.)

Summarizing the results, we find that the separation of:

a) Isotropic tetrahedra indicate sodium.

b) Fine hair-like crystal masses indicate Ca, Sr, Ba, or Pb.

c) Tetragonal prisms indicate K', Rb', Cs', Ag', Tl', $(NH_4)'$.

d) Square plates indicate Ba.

e) Orthorhombic plates or prisms indicate Mn", Mg", Zn", Cd", Fe", Ni", Co", or Cu".

f) Monoclinic triple acetates in the form of polysynthetic twins indicates sodium with one or more members of group e.

In group f — the term polysynthetic twins has been employed since it was found that all these triple salts (Plate II) assume this habit under the equilibrium conditions of the test reaction. We have prepared these compounds on a macroscopic scale under varying conditions of temperature and concentration. Our analyses confirm the findings of Miholic, namely, that these salts vary both as to their content of sodium and their water of crystallization. We have been unable to produce salts of constant composition as represented by the formula given by Streng — $NaC_2H_3O_2 . Mg(C_2H_3O_2)_2 . 3\,UO_2(C_2H_3O_2)_2 . 9\,H_2O$. Since this question of the formulae of the triple uranyl acetates had little if any direct bearing upon the use of uranyl acetate as a microchemical reagent, the authors refrain from discussing it at this time. But in spite of the fact that the triple uranyl acetates shown in Plate II vary in their sodium content, they nevertheless serve admirably for the detection of sodium and the other elements entering into the combinations.

Diffusionserscheinungen von Zinn bzw. Zink im Stahl und weichen Eisen.

Von Hans Honigl.

(Aus dem Institut für anorganische Technologie, Technische Hochschule Wien.)

In langsam abgekühltem, untereutektischem Stahl beginnt die Ferritkrystallisation in der Umgebung der nicht metallischen Einschlüsse. Als Ursache dieser Ferritseigerung nahm man den Phosphor oder vielmehr dessen unregelmäßige Verteilung im Eisen an. Eine zweite Auffassung ging dahin, daß nicht der Phosphorgehalt, sondern die Schlackeneinschlüsse diese ungleichmäßige Krystallisation des Ferrites bewirken.

E. G. Mohin und E. Hartwig[1] führten in einer längeren Abhandlung aus, daß Ferrit nach längerer Erhitzung auf Temperaturen über den Punkt A_3 des Eisen-Kohlenstoffdiagrammes stets um die Einschlüsse zu krystallisieren beginnt, obwohl bei dieser Temperatur eine gleichmäßigere Verteilung des Phosphors stattfindet und die Zeilenstruktur verschwindet. Man nahm an, daß entweder das Einschlußmaterial selbst oder irgend ein Reaktionserzeugnis desselben oder beide zusammen mit dem umgebenden Metall mehr oder weniger im Austenit löslich sind, und hiedurch die Löslichkeit des Ferrites im Austenit vermindert werde. Bei der Abkühlung krystallisiert der Ferrit zuerst in diesen Berührungszonen aus. Die Schwierigkeit, diese Annahme experimentell nachzuprüfen, lag darin, daß es nicht leicht möglich war, eine innige Berührung des künstlich in den Stahl eingeschlossenen Stoffes mit dem umgebenden Metall infolge des unvermeidlichen Luftzutrittes oder der Nichtschmelzbarkeit dieser Stoffe bei den Versuchstemperaturen zu erreichen.

Sie fanden, daß bei einer mehrstündigen (sieben Stunden) Erhitzung der auf diese Art behandelten Proben auf 850° und langsamem Erkalten um den Einschluß ein mehr oder weniger breiter Ferritring sich gebildet hatte. Als Erklärung hiefür geben die Verfasser an, daß in dieser Zone eine Diffusion des Fremdmetalles stattgefunden habe, welche die Löslichkeit des Ferrites im Austenit verminderte und dadurch die Ausscheidung des Ferrites bewirkte. Zu meinen Diffusionsversuchen verwendete ich Metalle und Legierungen als Einschlußstoffe, die ein dichtes Einpassen ermöglichten und so

[1] Journ. Ind. Eng. Chem. 1920, s. S.

die Bildung einer durch die Reaktion eines Schlackeneinschlusses mit dem Stahl entstandenen Gefügeänderung nachahmten. In dieser Veröffentlichung sollen die Diffusionserscheinungen von Zinn und Zink im Stahl und kohlenstoffarmen Eisen behandelt werden.

Das System Eisen - Zinn.

Die Mitteilungen über Eisen-Zinnlegierungen beginnen mit den Arbeiten von Seebeck (1827) über Thermokrafftuntersuchungen. Diesen folgten vor allem Untersuchungen und Herstellung von chemischen Verbindungen dieser beiden Metalle; es werden nicht weniger als zehn verschiedene Verbindungen angeführt und beschrieben, und zwar: Fe_4Sn,[2] Fe_3Sn,[3] $FeSn$,[4] $FeSn_2$,[5] Fe_3Sn_4,[2] $FeSn_3$,[6] $FeSn_6$,[6] Fe_2Sn_2,[7] Fe_3Sn_6[7] und Fe_6Sn.[7] Um alle diese Verbindungsmöglichkeiten zu überprüfen, haben Isaac und Tamann[8] neuerdings das Schmelzdiagramm der Eisen-Zinnlegierungen studiert.

Eisen und Zinn sind im flüssigen Zustande nur begrenzt ineinander löslich. Bei 1140° enthält die gesättigte flüssige Lösung von Zinn und Eisen 50% Zinn, die von Eisen in Zinn 89% Zinn. Aus der chemischen Analyse schließen die Verfasser auf die Existenz der Verbindung Fe_3Sn, die bei 893° C unter Zersetzung schmilzt; neuere Untersuchungen ergaben, daß diese Verbindung Fe_3Sn bei 890° C in eine Verbindung $FeSn_2$ zerfällt, die jedoch wieder einige Umwandlungen bei tieferen Temperaturen durchmacht. Eisen und Zinn bilden Mischkrystalle, die bis zu 19% Zinn aufnehmen können; im übrigen ist das gegenseitige Verhalten von Eisen und Zinn noch nicht in allen Punkten aufgeklärt, da es infolge der schwierigen Gleichgewichtseinstellungen bei der Abkühlung der Eisen-Zinnlegierungen noch nicht gelungen ist, eine vollständige Aufklärung der komplizierten Krystallisationsverhältnisse zu geben. Nach diesen kurzen Darlegungen der metallographischen Untersuchungen der Eisen-Zinnlegierungen will ich zur Betrachtung der Diffusionserscheinungen von Zinn in weiches Eisen und Stahl übergehen. Zur Ver-

---

[2] Berthie, Jahresber. (1863), S. 239.
[3] Lassaigne, Journ. Chim. Med. 6 (1830), S. 609.
[4] Deville u. Caron, C. rend. 46 (1858), S. 764.
[5] Nöllner, Annal. 115 (1860), S. 233.
[6] Rammelsberg, Pogg. Anal. 120 (1863), S. 54.
[7] Headen, Amer. Journ. Se. 344 (1892), S. 464.
[8] Zschr. f. anorg. Chemie 53 (1907), S. 281.

wendung gelangte chemisch reinstes Zinn, Marke Kahlbaum, und je ein Rundeisen von 10 mm Durchmesser und 20 mm Höhe. Der Kohlenstoffgehalt war 1,26% und im zweiten Falle 0,28% C. Die Versuche wurden in einem Heraeus-Ofen bei Temperaturen von 300°, 500°, 750° und 950° durchgeführt und das Versuchsobjekt durchschnittlich eine halbe Stunde auf konstanter Endtemperatur gehalten. Für jede der früher angegebenen Temperaturen wurde eine eigene Probe genommen, die wie folgt hergerichtet wurde.

In ein Rundeisenstück von 10 mm Durchmesser und 20 mm Höhe wurde ein 10 mm tiefes Loch von 4 mm Durchmesser gebohrt. Dasselbe wurde fein sauber ausgedreht und mit Chlorzinklösung gereinigt. In diesen Hohlraum wurde streng passend ein Zinnstück eingeschlagen, das Versuchsstück langsam im elektrischen Ofen erhitzt und ebenso langsam wieder abkühlen gelassen.

Bei der Zurichtung zur mikroskopischen Betrachtung wurden folgende Wahrnehmungen gemacht: Das reine Zinn ließ sich wegen seiner geringen Härte sehr schlecht polieren. Nur durch wiederholtes Aetzen, Polieren und Nachätzen ist es mir gelungen, ein reines Gefügebild, schöne helle und dunkle Krystalle zu erhalten. Als Aetzungsmittel wurden Alkohol, Salzsäure 1 : 100, alkohol. Salpetersäure 2,5 : 100, alkohol. Zinnchlorürlösung und alkohol. Pikrinsäurelösung 4 : 100 verwendet. Als zweckmäßigstes Aetzmittel erwies sich die alkohol. Zinnchlorürlösung, wogegen die Aetzung des Eisens mit der angeführten Pikrinsäurelösung erfolgte. Diese hat den Vorteil, daß das Stahlstück nachgeätzt werden konnte, da die Pikrinsäure das Zinn nicht angreift.

Bei der nicht erhitzten Probe ergab das metallographische Bild keine sichtbare Schicht zwischen Eisen und Zinn; die beiden ausgeprägten Gefüge stoßen unmittelbar aneinander.

Beim Erhitzen auf 300° und langsamen Erkalten, zeigte sich nach dem Polieren und Aetzen eine hellgraue Zwischenschicht, die nach Gürtler[9] als eine intermediäre Krystallart angesprochen wird, die sich sofort bei der Berührung des festen Eisens mit dem flüssigen Zinn bildet, zunächst als eine ungleichmäßig verteilte dünne Schicht, die sich bei steigenden Temperaturen immer mehr verstärkt. Bei niedriger Temperatur, wie sie bei den üblichen Verzinnungsmethoden eingehalten wird, bewirkt diese Schicht Reaktionshemmungen und setzt auch der Diffusion einen erheblichen

[9] Metallographie I, S. 648.

Widerstand entgegen. Eine Aenderung des Gefüges des Zinns oder ein Einfluß auf die Ferritbildung, beziehungsweise auf die Verteilung des Perlits im Eisen konnte nicht bemerkt werden. (Abb. 1 u. 2.) *

Versuche bei 500° C (Abb. 3 u. 4): Hier wurde die Zwischenschicht schon viel mächtiger vorgefunden und bei der kohlenstoffreichen Probe Nr. 4 ist der Perlit vom Zinnrande gegen das Innere des Stahlzylinders gewandert; man bemerkt eine entkohlte Zone an der dem Zinn zugekehrten Seite. Bei 750° C ergaben die Versuche schon ein starkes Anwachsen der Zwischenschicht zwischen Eisen und reinem Zinn (Abb. 5), die aus mehreren parallelen Schichten besteht, zwischen welchen hellere Mischkrystalle eingebettet liegen. An der Eisenseite erscheint eine kohlenstoffreine Zone, daran schließt sich eine nach dem Rande zu immer kohlenstoffreichere Schicht. Durch diese Erscheinung kann eine Diffusion des Zinns in das Eisen festgestellt werden, da ja die Löslichkeit des Kohlenstoffs im Eisen mit zunehmendem Zinngehalt immer geringer wird.

Versuche bei 950° C (Abb. 6 u. 7), zeigten ein Auftreten der Zwischenschicht in noch größerem Maße als bei den vorhergegangenen Versuchen. Die Färbung dieser Zwischenschichten war nicht einheitlich; es fanden sich helle neben blaugrauen Mischkrystallen vor, von denen die hellen die zinnreicheren vorstellen. Bei beiden Proben erscheint der Perlit wieder am Zinnrande, so daß in diesem Falle von einem Abdrängen des Perlites infolge der Zinndiffusion nicht gesprochen werden kann. Es tritt eine Rückzementierung durch die Wanderung des Perlites zum Zinnrande ein was auf eine vermehrte Zinnaufnahme schließen läßt, da ja Zinn das Lösungsvermögen für Kohlenstoff erniedrigt. Durch diese Versuche wurde die Diffusion des Zinns in Eisen bei verschiedenen Temperaturen festgestellt und stehen dieselben mit ähnlichen Arbeiten von Leo v. Mayer[10] in schönem Einklange.

Das System Eisen-Zink.

Die thermische Untersuchung der Eisen-Zinklegierungen hat infolge des niederen Siedepunktes des Zinks mit Schwierigkeiten zu kämpfen, da sich einerseits das Eisen in Zink schwierig löst, andererseits das Zink zu leicht flüchtig ist. Eine Großzahl von

* Sämtliche Abbildungen siehe Tafel IV, V, VI und VII.

[10] Stahl u. Eisen, 1918, S. 960.

Forschern wie v. Vegesack,[11] Wologdine,[12], P. Arnemann,[13] Gürtler,[14] Raydt und Tamman,[15] Le Chatelier[16] u. a. m. bearbeiteten dieses System, ohne eine lückenlose Aufklärung des Zustandsdiagrammes gegeben zu haben, da sich die thermischen und mikrographischen Untersuchungen noch nicht zur Gänze in Uebereinstimmung bringen ließen.

Bei meinen Versuchen verwendete ich dieselben Stahlsorten wie bei der Untersuchung des Verhaltens von Eisen gegen Zinn; auch die Herstellung des Zinkeinschlusses erfolgte in der gleichen Weise. Die Versuche erstreckten sich auf die Temperaturen von 500°, 680° und 810° im CO_2-Strom, bei welchen die Versuchsobjekte eine halbe Stunde gehalten wurden, worauf eine langsame Abkühlung folgte. Geätzt wurden die Schliffe mit alkoholischer Pikrinsäurelösung 4 : 100, alkohol. Salpetersäure 2,5 : 100 und alkohol. Jodlösung, die sehr schöne Aetzfiguren bei reinem Zink ergab. Bei der nicht erhitzten Zink-Eisenprobe konnte zwischen dem Zinkeinschlusse und dem Stahl keine Zwischenschicht nachgewiesen werden, ebenso war das Gefüge des Stahles nicht geändert.

Bei der Erhitzung auf 500° erhielt ich jedoch ein anderes Bild. Die polyedrische Struktur des Zinks mit der schönen streifigen Krystallfelderätzung war verschwunden, und es erschienen zwischen dem Zinkeinschlusse drei Zonen verschiedenartig angeordneter Mischkrystalle (Abb. 8), deren Größe mit der Erhöhung der Temperatur anwuchs, und deren Vorhandensein die Richtigkeit der früher erwähnten Arbeiten über das Zink-Eisendiagramm bestätigten.

Es wurde auch der Versuch in der Weise abgeändert, daß in ein Zinkbad von der Temperatur von 500° ein gebeiztes Stahlstück (Abb. 9) eingetaucht und nach zehn Minuten wieder herausgenommen und abgekühlt wurde. Ich erhielt auch hier die Eisen-Zinkmischkristalle, umgeben von einer größeren Menge einer Grundmasse, deren Zusammensetzung noch nicht völlig geklärt ist. Wahrscheinlich handelt es sich hier um ein Eutektikum, das nur geringe Mengen des ausgeschiedenen anderen Bestandteiles des Mischkrystalles enthält. Sobald das Zink nur geringe Mengen Eisen

[11] v. Vegesack, Ztschr. f. anorg. Chem. 52 (1907), S. 34.
[12] Revue de Metallurgie 3 (1906).
[13] Metallurgie 7 (1910), S. 201.
[14] Metallographie I, S. 434.
[15] Ztschr. f. anorg. Chem. 83 (1913), S. 257.
[16] Compt. rend. 159 (1914), S. 356.

gelöst enthält, scheiden sich weiße Kryställchen aus, die auf den Schliffen die Form von Säulen und Parallelogrammen zeigen. Mit der Temperaturzunahme erfahren diese Mischkrystalle eine Verbreiterung. Beachtenswert ist, daß sich innerhalb der vergrößerten Parallelogramme oder Säulen eine andere dunkelgefärbte Mischkrystallart ausgeschieden hat.

Bei den Temperaturen von 680° (Abb. 10) und 810° (Abb. 12) war außerdem eine Aenderung des Gefüges des Stahles eingetreten. Es bildete sich rund um den Zinkeinschluß ein Ferritring. Der Kohlenstoffgehalt verringerte sich durch die Abwanderung in das Innere des Stahlmantels, wie aus den angefügten Mikroaufnahmen zu ersehen ist. Bei Verwendung von kohlenstoffreichem Stahl wanderte der Perlit bei der Temperatur von 810° wieder zum Zinkrand, ähnlich den Aufnahmen beim Eisen-Zinn, woraus hervorgeht, daß Zink in das Eisen übergegangen ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich bei den besprochenen Systemen eine Zwischenlegierung bildet, die unter Umständen, durch Diffusion angereichert, in mehrere Schichten zerfallen kann. Im Eisen tritt an der Kontaktstelle bei den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Temperaturen eine Zone auf, die vorwaltend aus Ferrit besteht, während der Perlit zurücktritt; bei höheren Temperaturen findet, wie gezeigt wurde, eine Rückwanderung des Kohlenstoffes statt.

Die Veröffentlichung meiner Versuche über die Einwirkung von Kupfer auf Stahl und Gußeisen und über die Anwendung neuer Aetzmittel zur Erkennung von Einschlüssen erfolgt in einem späteren Zeitpunkte.

Für die wertvollen Anregungen und Unterstützungen, die mir der frühere Institutsvorstand Hofrat Jüptner-Jonstorff bei dieser Arbeit angedeihen ließ, sei auch an dieser Stelle mein ergebenster Dank ausgesprochen.

Beiträge zur Spezialmikrochemie.

Von Ardoino Martini.

Universidad Nacional del Litoral Rosario de S. Fé (Argentinien).

I.

Das Urotropinsulfat als neues mikrochemisches Reagens.

Die Verwendung von Hexamethylentetramin oder Urotropin als mikrochemisches Reagens zur analytischen Bestimmung mehrerer Metallkationen findet sich zum erstenmal erwähnt mit Beschreibung der erforderlichen Technik in einer Arbeit der Chemiker R. Vivario und M. Wagenaar[1], deren Schlußfolgerungen ich nachstehend zusammenfasse: Mit Platinchlorid gibt Urotropin Oktaeder; Empfindlichkeit bis 0,5 Mikrogramm Pt.

Das Kation Ir bildet mit dem gleichen Reagens isomorphe Kristalle. Empfindlichkeit bis 2 Mikrogramm.

Das Kation Pd gibt charakteristische Kristalle von hellgelber Farbe, die sich von Pt nicht nur durch die Form, sondern auch durch die Anisotropie unterscheiden.

Das Kation Au bildet mit Urotropin reichliche Kristalle, lange und nadelförmige, einfache und gruppierte, gerade und krumme, von hellgelber Farbe.

Das Kation Os gibt die gleiche Reaktion wie Pd.

$SbCl_3$ ergibt gutgeformte Oktaeder. Durch vorheriges Hinzufügen von JK erhält man isomorphe Kristalle von hellgelber Farbe.

Die Bi-Salze geben ebenfalls Oktaeder, jedoch von größerer Form.

Die zinnsauren und zinnigsauren Salze ergeben ähnliche Reaktionen. Die As-Salze geben mit Urotropin keine Reaktion.

Obgleich man in der in Frage stehenden Arbeit noch andere Reaktionen findet, wie mit den Kationen Mo, W, V, Er, Be, Zr, V, Th, Ag und Hg, habe ich diese doch beiseite gelassen, da mit Ausnahme der Reaktionen der Katione Ag und Hg alle übrigen, wie die Autoren selbst zugeben, und wie ich durch meine experimentellen Beobachtungen festgestellt habe, nur geringe Bedeutung für die Mikrochemie haben, sowohl infolge der schwierigen Technik als auch der geringen Empfindlichkeit und Spezifizität.

---

[1] Pharm. Weekblatt 54, 157 (1917); Chem. Zentralbl. 88, 244 (1917); Ztschr. f. anal. Chemie 58, 228 (1919) und 67, 298 (1925).

Die Reaktionen der Ag- und Hg-Salze haben den Nachteil, daß sie nicht auf komplexe Gemische anwendbar sind. Was As betrifft, das mit Urotropin eine negative Reaktion ergibt, so bildet dasselbe anderseits nach meinen persönlichen Versuchen zahlreiche, große Oktaeder von hellgelber Farbe, wenn man die Arsenchlorwasserstofflösung zunächst mit einem kleinen Tropfen gesättigter JNa-Lösung behandelt, bis das gelbe Jodarsenpräzipitat, das sich anfangs bildet, verschwindet, und wenn man das Ganze mit einem Glasstab umrührt und darauf gemäß der allgemeinen Technik das Urotropin hinzufügt. Die Kristalle sind isomorph mit den Sb-, Bi-, und Sn-Kristallen und gestatten, das As in Gemischen zu erkennen, wo die anderen fehlen, was man durch die erhaltene negative Reaktion leicht feststellen kann, wenn man die zu analysierende Lösung direkt mit Urotropin behandelt.

Später, als die Arbeit von Vivario und Wagenaar publiziert wurde, erschien über den gleichen Gegenstand eine weniger ausgedehnte von H. Cole[2], bei der die Verwendung von Urotropin auf die Identifizierung der nachstehenden Kationen beschränkt ist:

Sb, Bi, Cd, Sn, Hg, Au, Pd, Pt, und Ag. Mutatis mutandis ist die Technik die gleiche wie bei den deutschen Autoren.

Diese Reaktionen können, mit Ausnahme derjenigen von Au und der Kationen der Gruppe Pt, sowie der Cd-Reaktion (große hexagonale farblose Prismen und Tafeln), die man ebenfalls bei den komplexen Gemischen feststellt, nicht als spezifisch angesehen werden und sind daher von geringerem mikrochemischem Werte als die schon bekannten und andere neuere, in der Zeitschrift der Nationaluniversität zu Córdoba (Argentinien) veröffentlichten Arbeit „Nuevas contribuciones al análisis microquimico mineral" aufgeführte Reaktionen.

Andere Metall-Urotropin-Verbindungen mit gut ausgeprägten kristallographischen Eigenschaften, wie solche makrochemisch durch verschiedene Autoren erzielt wurden, sind angegeben und beschrieben im Band V der „Chemischen Kristallographie" von Groth (SS. 856/85 I). Meine Experimente scheinen jedoch darzutun, daß keine dieser Verbindungen auf die mikrochemische Analyse anwendbar ist.

[2] Chimie et Industrie Nr. 2, S. 265 (1924) und Analis de la Asociacion Quimica Argentina, Bd. XII, Nr. 60, S. 126.

Das gleiche läßt sich von den in dem Werk von Weinland „Einführung in die Chemie der komplexen Verbindungen" (2. Ausg.) zitierten Urotropinkomplexen sagen.

Hingegen habe ich nach einer Reihe fruchtloser Versuche in dem $SCN.NH_4$ (gesättigte Lösung), das allmählich zu verdünnten Lösungen verschiedener Metallsalze hinzugefügt wird, ein neues sehr spezifisches und sehr empfindliches Reagens zur Erkennung der Kationen Co, Cu, Zn, Fe, V, Mo und In gefunden. Ich gebe nachstehend die in jedem Falle erzielten Resultate nebst der genauen Beschreibung der zu benutzenden Technik, um den Erfolg der entsprechenden Reaktionen sicherzustellen.

Kobalt.

Wie gewöhnlich, benutzte ich zunächst eine Lösung von Kobaltchlorid von 1 : 100. Zu einem kleinen auf die Mitte eines Objektträgers gebrachten Tropfen dieser Lösung fügt man einen gleichen Tropfen gesättigter Urotropinsulfatlösung, indem man das Ganze mittels eines Glasstäbchens mischt. Darauf läßt man mit Hilfe einer Goldfeder an die Ränder des Tropfens Spuren einer gesättigten $SCN.NH_4$-Lösung anfließen und wartet einige Augenblicke, ehe man das Deckglas auflegt.

Es bilden sich zunächst einige blaue glänzende Teilchen, deren Zahl rasch wächst.

Bei Prüfung des besagten Präzipitates unter dem Mikroskop sieht man, daß es durch Prismen von verschiedenen Dimensionen dargestellt wird. (Fig. 1.)

Die Beobachtung ihres Verhaltens vom optischen Standpunkt mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes läßt erkennen, daß alle Kristalle sich zwischen den gekreuzten Nicols als zweiachsig zeigen und schräge Extinktion haben. Sie gehören also dem triklinen System an.

Bei Wiederholung der Reaktion mit einer anderen Lösung von 1 : 1000 erhält man in klarer Weise die entsprechenden Kristalle.

Um darauf die qualitative chemische Zusammensetzung des gebildeten komplexen Gemisches zu bestimmen, habe ich zunächst mit schmalen Streifen von Filterpapier den reichlichen blauen Niederschlag, der mit einer, mit den oben angeführten Reagenzien behandelten, gesättigten Kobaltazetatlösung erzielt wurde, auf dem Objektträger sorgfältig getrocknet. Darauf habe ich dem trockenen Präzipitat einen Tropfen Wasser zugefügt, wodurch es mir mög-

lich war, die Unlöslichkeit nachzuweisen. Ich habe es dann von neuem getrocknet und darauf mit einem kleinen Tropfen Salpetersäure behandelt bis zu völliger Auflösung. In der Salpetersäure habe ich dann das Co mikrochemisch mit Ammonium-Quecksilber-Rhodanid untersucht, das Urotropin mit einer J + JK-Lösung, das Anion SO_4 mit Benzidinazetat, und schließlich das Anion SCN mit einer gesättigten NO_3Ag-Lösung, was bei sämtlichen Reaktionen positive Resultate mit Bildung der entsprechenden typischen Kristalle ergab.

Ohne eine definitive Formel des neuen Komplexes geben zu wollen, was spezielle physikalisch-chemische Determinationen erheischen würde, ist in Anbetracht der Tatsache, daß die neue Substanz ein Nichtelektrolyt ist, und daß das Kobalt in den meisten seiner komplexen Verbindungen eine Koordinationszahl von 6 aufweist, sicher nicht gewagt, ihm provisorisch folgende Formel zuzuweisen:

$$(SO_4)_2$$

$$(Co\ SCN)$$

$$(C_6H_{12}N_4)$$

Kupfer.

Man benutze die gleiche Technik wie oben beschrieben und erhält ein gelbes Präzipitat, das unter dem Mikroskop in Form von hellgelben Tafeln und in typischen Wachstumsformen von rotbrauner Farbe erscheint.

Seine optischen Eigenschaften sind die gleichen wie die der vorhergehenden Verbindung, und die wahrscheinliche Formel ist per Analogie mit Ausnahme des Molekularatoms, das in diesem Falle Cu ist, die gleiche wie bei Kobalt.

Zink.

Gleiche Technik. Das weiße sich bildende Präzipitat weist bei Untersuchung unter dem Mikroskop eine Menge Kristallskelette von charakteristischer Form auf. (Fig. 4.)

Was die Empfindlichkeit der Reaktion und die Zusammensetzung des Komplexes betrifft, so sind die gleichen Bemerkungen wie bei Co zu machen.

Eisen.

Mit der gleichen Technik erzielt man ein reichliches Präzipitat von lebhaftroter Farbe. Unter dem Mikroskop weist es die in der entsprechenden Mikrophotographie (Fig. 5) gezeigten Formen auf.

Vanadium.

Unter Anwendung der oben beschriebenen Technik erhält man ein reichliches hellrotes Präzipitat. Die Kristallformen des Präzipitates sind die in Fig. 6 abgebildeten.

Molybdän.

Zu einem Tropfen Ammoniummolybdatlösung von 1 : 100 fügt man zunächst auf dem Objektträger mittelst einer Goldfeder eine kleine Menge Salpetersäure und darauf einen kleinen Tropfen gesättigter $SCN.NH_4$-Lösung, bis die Flüssigkeit eine gelbe Färbung annimmt. Schließlich läßt man an die Ränder der zuvor gut gemischten Flüssigkeit eine kleine Menge gesättigte Urotropinsulfatlösung anfließen und wartet einige Augenblicke, bevor man das Deckglas auflegt.

Das erzielte orangegelbe Präzipitat weist unter dem Mikroskop die in Fig. 7 und 8 abgebildeten kristallinen Formen auf.

Die ersteren sind rot, die zweiten gelb.

Indium.

Gleiche Technik wie bei den vor Mo genannten Fällen. Das erhaltene weiße Präpizitat weist unter dem Mikroskop Kristalle und Wachstumformen von rötlichweißer Farbe auf, wie sie in der Mikrophotographie Fig. 9 abgebildet sind.

II.

Das Piperazin als mikrochemisches Reagens.

In einer anderen Arbeit habe ich von der Verwendung des Piperazin in der Chemie gesprochen und die komplexen Verbindung beschrieben, die sich aus der Verbindung dieser Substanz mit dem Brenzkatechin (essigsaure Lösung) in Form von Lösungen der V-, Mo- und W-Komplexe ergeben.

Ich will diese Angaben durch Beschreibung einiger neuer von mir gefundener mikrochemischer Reaktionen vervollständigen, bei denen ebenfalls das Piperazin als Hauptreagens auftritt.

Die verwendeten Salze waren folgende: $SbCl_3$, $BiCl_3$ und $AuCl^3$ in Lösungen von 1 : 100.

Antimon.

Man behandelt einen auf die Mitte eines Objektträgers gebrachten Tropfen der Lösung mit einem gleich großen Tropfen gesättigter JNa-Lösung, bis eine intensiv gelbe Färbung eintritt. Darauf läßt man langsam an die Ränder der Flüssigkeit eine kleine Menge Piperazinazetonlösung anfließen. Es bildet sich sofort ein starkgelber Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop in Form von Tafeln und schrägen Prismen von goldgelber Farbe darstellt; monoklines System. (Fig. 10.)

Wismut.

Gleiche Technik wie vorstehend. Man erhält einen reichlichen Niederschlag von roter Farbe, der bei Untersuchung unter dem Mikroskop Tafeln und schräge Prismen von intensiv roter Farbe aufweist; monoklines System. (Fig. 11.)

Gold.

Man behandelt einen Tropfen der Lösung mit einem gleichgroßen Tropfen gesättigter BrNa-Lösung, bis man eine rötliche Färbung erhält. Darauf läßt man langsam an die Ränder eine geringe Menge Piperazinazetonlösung anfließen. Es bildet sich ein reichlicher Niederschlag von roter Farbe, der bei Untersuchung unter dem Mikroskop Tafeln und schräge Prismen von gelber oder intensiv roter Farbe aufweist. (Fig. 12.)

Die Abbildungen befinden sich auf Tafel VIII und Tafel IX.

Fig. 1. Kobaltkrystalle mit Urotropinsulfat.
Fig. 2. Kupferkrystalle mit Urotropinsulfat.
Fig. 3. Kupferkrystalle mit Urotropinsulfat.
Fig. 4. Zinkkrystalle mit Urotropinsulfat.
Fig. 5. Eisenkrystalle mit Urotropinsulfat.
Fig. 6. Vanadiumkrystalle mit Urotropinsulfat.
Fig. 7. Molybdänkrystalle mit Urotropin.
Fig. 8. Molybdänkrystalle mit Urotropin.
Fig. 9. Indiumkrystalle mit Urotropin.
Fig. 10. Antimonkrystalle mit Piperazin.
Fig. 11. Wismutkrystalle mit Piperazin.
Fig. 12. Goldkrystalle mit Piperazin.

Mikromolekulargewichtsbestimmung, Erfahrungen und Vereinfachung der Apparatur.

Von Heinrich Jörg.

(Aus dem Institut für pharmazeutische Chemie, Universität Wien.)

Bei einer größeren Zahl von Molekulargewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen Mikromethode[1] des Verfassers zeigte es sich, daß sowohl bei der Zusammenstellung der Apparatur, wie auch bei der Anfertigung der einzelnen Bestandteile sorgfältig vorgegangen werden muß. Auch bei der Ausführung der Bestimmung konnten reichere Erfahrungen gesammelt werden.

Da bei Einhalten genauer Arbeitsbedingungen die Methode leicht gute Resultate liefert, während manchmal scheinbar ganz nebensächliche Umstände Anlaß zu Mißerfolgen bilden, seien die Erfahrungen hier wiedergegeben, zunächst jedoch die loc. cit. beschriebene Apparatur und Arbeitsweise nochmals kurz angegeben.

Die Methode ist eine kryoskopische.[2] Sie beruht darauf, daß man die Schmelzpunktsdepression aus der Spannung jenes Stromes ermittelt, den ein Thermoelement liefert, dessen eine Lötstelle sich im erstarrenden reinen Lösungsmittel, dessen zweite Lötstelle sich in der erstarrenden Lösung befindet.

Zur Messung dient ein Schleifengalvanometer der Firma Carl Zeiß in Jena. Dieses gestattet zwar nur die Messung der Stromstärke, doch ist dieselbe, da sich der Widerstand der Apparatur praktisch nicht ändert, der Spannung proportional. Die Galvanometerschleife spielt bei diesem Instrument stets rasch ein und ermöglicht ein leichtes und sicheres Ablesen.

Die zu untersuchende Lösung befindet sich in einer Eprouvette mit aufgeschliffenem Stopfen, durch den ein Kupfer- (Silber-), ein Konstantandraht und ein Rührer hindurchführen (Versuchsgefäß).

Das Bezugsgefäß ist ein Kolben mit aufgeschliffenem Stopfen. Durch den Stopfen führen 2 Kupfer- (Silber-), 2 Konstantandrähte und 1 Rührer.

Sowohl Bezugs-, wie auch das Versuchsgefäß befinden sich, von einem Luftmantel umgeben, in einem entsprechenden Bad.

[1] Ber. 60, 1141 (1927), C. 1927, II, 135.

[2] Sie kann wohl nicht als Modifikation der von Fromm und Friedrich (Ztschr. f. ang. Chem. 39, 824 [1926] angebenen Methode bezeichnet werden. (Vergl. C. 1927, II, 135.)

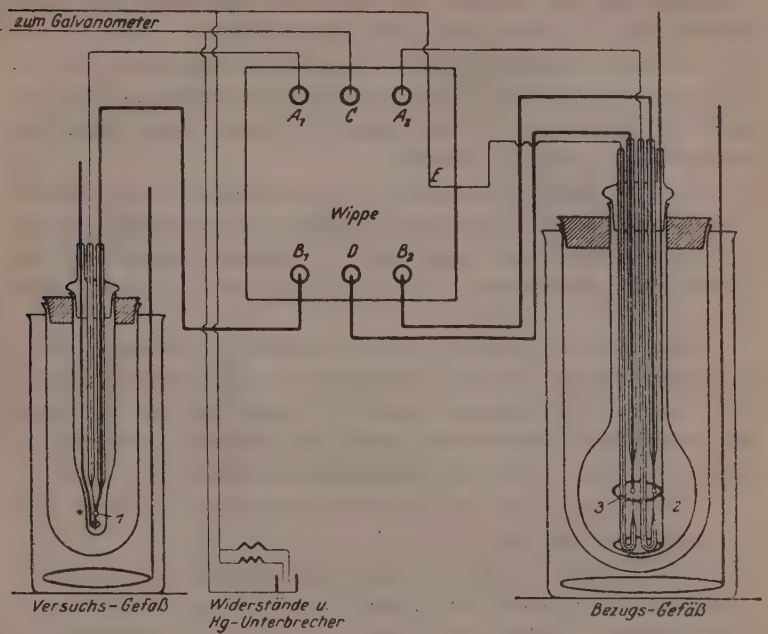


Fig. 1.

Eine Wippe ermöglicht die Schließung zweier Stromkreise. (Vergl. Fig. 1.) Der Stromkreis:

Lötstelle 2 — A_2 C — Galvanometer — E — Lötstelle 3 — DB_2 — Lötstelle 2 dient zur Ermittlung des Schmelzpunktes des reinen Lösungsmittels, während der Stromkreis:

Lötstelle 1 — A_1 C — Galvanometer — E — Lötstelle 3 — DB_1 — Lötstelle 1 die Bestimmung des Schmelzpunktes der zu untersuchenden Lösung ermöglicht.

Ein Quecksilberunterbrecher gestattet es, einen kleinen Widerstand zum Galvanometer parallel zu schalten und dieses somit unempfindlicher zu machen. Dies soll ein Ankleben der Schleife am Gehäuse bei großen Stromschwankungen infolge großer Temperaturdifferenzen, wie sie bei den verschiedenen Vorbereitungsarbeiten vorkommen können, verhindern.

Für die Ausführung der Bestimmung füllt man das Bezugsgefäß bei geschlossenem Nebenschlußstromkreis mit dem

Lösungsmittel, taut dieses, wenn nötig auf, unterkühlt und bringt durch kräftiges Rühren zum teilweisen Erstarren.

In das Versuchsgefäß wägt man einige Milligramme der zu untersuchenden Substanz und die entsprechende Menge Lösungsmittel ein, taut auf, löst und mischt gut durch, worauf man das Gefäß in die Apparatur einsetzt.

Die Temperatur der beiden Bäder stellt man so ein, daß die Temperatur des Bades des Bezugsgefäßes der Schmelztemperatur des Lösungsmittels entspricht, oder ein Weniges geringer ist, die Temperatur des Bades des Versuchsgefäßes um einige Grade tiefer liegt.

Man kühlt die Lösung, während die Wippe in Stellung 1 steht, und öffnet den Nebenschluß, sobald sich die Galvanometerschleife dem eingestellten Nullpunkt nähert. Nun unterkühlt man ein wenig und bringt durch Rühren die Lösung zum Erstarren, während man gleichzeitig den Stand des Galvanometers abliest.

Alsbald legt man die Wippe um und liest wiederum den Galvanometerstand ab.

Die Differenz der beiden Ablesungen entspricht der Schmelzpunktdepression, doch muß dieser Wert noch korrigiert werden. Die Korrektur ermittelt man, indem man den Schmelzpunkt des Lösungsmittels auf die gleiche Weise ermittelt, wie den der Lösung.

Bei der Anfertigung der Bestandteile der Apparatur, wie auch beim Zusammenstellen derselben ist sorgfältig vorzugehen und sind verschiedene Kleinigkeiten zu berücksichtigen.

Die Bestandteile der Apparatur.

Das Versuchsgefäß (Fig. 2) besteht aus einer dünnwandigen Zentrifugeneprouvette mit aufgeschliffenem Stopfen. Am besten läßt man gleich sechs oder mehr Eprouvetten aufschleifen. Man ist dann nicht gezwungen, nach jedem Versuch die Eprouvette zu reinigen und kann daher mehrere Bestimmungen rasch hintereinander ausführen.

Durch den Stopfen führen dünne Glasröhrchen bis etwa 2 cm über den zu erwartenden Rand der Lösung. (Man achte, daß keines der Röhrchen an die Lösung heranreicht, da dies oft ein Unterkühlen derselben sehr erschwert.) Ein etwas weiteres Rohr gibt Raum für den Rührer. (Eine elektro-magnetische Rührung ist nicht notwendig.)

Fig. 2.
Versuchsgefäß etwa 1/2 nat. Größe.

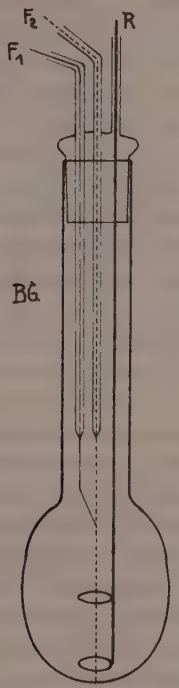


Fig. 3.
Bezugsgefäß etwa 1/2 nat. Größe.

F_1 Führungsröhrchen für den Kupferdraht.
F_2 Führungsröhrchen für den Konstantandraht.
R Rührer.

Durch das zentrisch gelegene Röhrchen führt man einen Konstantandraht bis nahe an den Eprouvettenboden, durch das andere Röhrchen führt man einen Kupferdraht. Beide Drähte werden auf ein längeres Stück bis zum Ende der Röhrchen auf der Mikroflamme langsam, millimeterweise (um die Bildung von Luftblasen zu vermeiden) eingeschmolzen. Kupfer- und Konstantandraht werden etwa 5 mm über dem Eprouvettenboden mittels wenig Lötzinn miteinander verlötet. Man achte, daß der Konstantandraht in allen Eprouvetten des Versuchsgefäßes möglichst zentrisch liegt, daß der Kupferdraht der Eprouvettenwand nicht zu nahe komme. Als Luftmantel dient eine entsprechend weite Eprouvette, in der man das Versuchsgefäß mittels eines Stopfens befestigt.

Das Bezugsgefäß (Fig. 1 und 3) fertigt man aus einem Kjeldahlkolben mit aufgeschliffenem Stopfen. Durch diesen Stopfen führen beim loc. cit. beschriebenen Bezugsgefäß (Fig. 1) vier dünne Glasröhrchen, von denen zwei am Boden des Kolbens umgebogen werden und zur Aufnahme zweier Kupferdrähte dienen, während die beiden anderen nur bis etwa 2 cm über den Rand der Kolbenkugel führen und je einen Konstantandraht aufnehmen. Je ein Kupfer- und ein Konstantandraht werden derart verlötet, daß die beiden Lötstellen sich nahe aneinander und in der Mitte der Kugel befinden und daß die Drähte einander nirgends berühren.

An den Stopfen ist noch ein Rohr angesetzt, das Platz für den Rührer gibt.

Diese Form des Versuchsgefäßes und die oben angegebene Anordnung und Arbeitsweise wurden gewählt mit der Absicht, durch sie Störungen bei der Nullpunktbestimmung zu vermeiden, die sich bei Anwendung eines einfachen, durch direktes Aneinanderschalten eines einpoligen Bezugsgefäßes und eines Versuchsgefäßes gebildeten Apparates öfters zeigten. Der Nullpunkt änderte sich oftmals ziemlich stark und mußte vor und nach jeder Bestimmung bestimmt werden. Da scheinbar besonders starke Schwankungen zur Zeit des Beginnes und Schlusses der Sendung des Wiener Großsenders auftraten, auch bei anderen Messungen ähnliche Störungen beobachtet wurden, hoffte ich, durch diese Gegenschaltung diese Störungen zu vermeiden.

Ob tatsächlich der Einfluß des Senders die Fehlersursache war oder vielleicht die zahlreichen im Hause [3] vorhandenen Starkstromleitungen, Radioanlagen oder im Hause durchgeführte Versuche, kann nicht gesagt werden.

Als die Versuche nach dieser Methode und auch in einem anderen Hause,[4] zumeist nachmittags, während der Wiener Sender in Tätigkeit war und unter Anwendung von noch zu besprechenden Vorsichtsmaßregeln ausgeführt wurden, zeigte es sich, daß die Differenz zwischen dem absoluten Nullpunkt (Stellung des Galvanometers bei abgeschalteter Apparatur) und dem „Nullpunkt" der durch die Gegenschaltung ermittelt wurde, eine Konstante war. Deshalb wurde die Apparatur vereinfacht, allerdings, ohne daß diese Vereinfachung an den zur Ausführung der Bestimmung notwendigen Handgriffen etwas änderte.

[3] II. Physikalisches Institut.
[4] Pharmazeutisch-chemisches Institut.

Das vereinfachte Bezugsgefäß ist ebenfalls ein Kjeldahlkolben (Fig. 3) mit aufgeschliffenem Stopfen, doch führen durch diesen nunmehr nur zwei Röhrchen mit nur einem Kupfer- und einem Konstantandraht. Die Röhrchen führen nur bis etwa 2 cm über die Kolbenkugel. Der Konstantandraht reicht bis nahe zum Kolbenboden (damit der Rührer nicht ausspringt). Beide Drähte werden in der Mitte des Kolbenbauches aneinander gelötet.

Als Luftmantel kann eine weite Eprouvette, ein hohes Becherglas oder ein weithalsiger Kolben verwendet werden.

Als Drähte für das Thermoelement haben sich Kupfer-, bzw. Konstantandrähte von 0,5 mm Stärke bestens bewährt. Sie sind bereits genügend stark um sich nicht zu verbiegen, während ihr Widerstand gegen den der Galvanometerschleife relativ klein ist. Für Messungen bei Temperaturen über 100° ist statt des Kupferdrahtes ein Silberdraht zu verwenden.[5]

Die Länge der Drähte wählt man so, daß sie etwa 40 bis 50 cm aus den Apparaten herausragen. Ueber die Enden der Führungsröhrchen (und über die Drähte) schiebt man etwa 4 cm lange, dünne Kautschukschläuche (Ventilschlauch) und über die Drähte überdies entsprechend lange, steife Isolierschläuche, wie man sie in jeder Radiohandlung erhält. Diese steifen Isolierschläuche sind Kautschukschläuchen vorzuziehen, weil sie ein Hin- und Herpendeln der Drähte verhindern, was unbedingt stören würde, da durch die Bewegung eines Teiles eines geschlossenen Stromkreises durch den Erdmagnetismus im Stromkreis bereits merkliche Ströme induziert werden. Vorteilhaft ist es, verschieden gefärbte Schläuche zu verwenden. Beispielsweise wählt man für den Kupferdraht der Lötstelle 3 (Fig. 1) einen roten, für die anderen Kupferdrähte gelbe Schläuche, während man für die entsprechenden Konstantandrähte blaue und grüne Schläuche anwendet. An den verschiedenen Farben kann man die Drähte leicht erkennen und sie sicher auseinander halten.

Den Rührern gibt man am besten die in Fig. 1 bis 3 angegebene Form; der Rührer für das Versuchsgefäß soll an der Oese etwa 1 mm stark sein; die Oese muß das Thermoelement sicher umfassen. Arbeitet man mit hygroskopischen Lösungsmitteln oder ist aber die Anwendung indifferenter Gase geboten, so verschließt man die Rührer-Führungsröhrchen mit einer Kautschukkappe. Als sehr vor-

[5] Kohlrausch, Leitfaden der praktischen Physik.

teilhaft hat sich folgende Anordnung erwiesen: Ueber das Ende des Führungsrohres schiebt man einen durchbohrten Kautschukstopfen und zieht über diesen einen Gummifinger oder Gummisauger. Nun zieht man den Glasstab in die Höhe und klemmt ihn mittels eines Quetschhahnes in der Kautschukkappe fest.

Als Wippe verwendet man eine käufliche Wippe, auf die man drei Korkfüße klebt und die man in eine geräumige, starke Pappschachtel stellt. Bei Anwendung des einfachen Bezugsgefäßes kann man ebenfalls eine Wippe verwenden und schließt in diesem Fall in A_2 und B_2 keine Drähte an. Man kann sich aber leicht einen zweckmäßigen Ausschalter (Fig. 4) selbst herstellen. An den Ecken einer viereckigen Glasplatte (Brettchen oder dergl.) klebt man vier Korke und zwischen diese vier kurze Eprouvetten mit

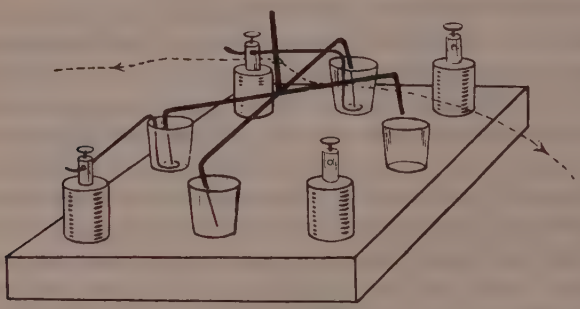


Fig. 4. Ausschalter.

flachem Boden. In die Korke schraubt man kleine Klemmen mit Holzgewindeschrauben. Den beweglichen Teil fertigt man durch Aneinanderlöten zweier stärkerer Drahtbügel an und lötet noch einen kurzen Griff an die Lötstelle. In zwei Klemmen befestigt man kleine Drahtbügel, die in zwei Näpfe eintauchen und dort eine Oese bilden. In diese zwei Näpfe füllt man etwas Quecksilber. Die Oesen der kleinen Bügel und die in Quecksilber tauchenden Füße des Wippenkörpers muß man sorgfältig amalgamieren. Auch dieser Ausschalter erhält Korkfüße und wird gleichfalls in einer Pappschachtel untergebracht.

Am Griff des Wippenkörpers befestigt man zwei Bindfäden und zieht diese durch Löcher in der Pappschachtel. Durch einen kleinen Zug an diesen Fäden kann der Wippenkörper in die gewünschte Lage gebracht werden.

Einen ebensolchen Ausschalter verwendet man für den Nebenschluß und lötet gleich einen Widerstandsdraht in der in Fig. 5 angedeuteten Weise zwischen die Klemmen I' und II'. Der Widerstand dieses Drahtes kann zwischen 0,4 bis 0,8 Ω betragen.

Das Zusammenstellen der Apparatur.

Vorweg erwähnt sei, daß alle Leitungsanschlüsse (mit Ausnahme des Anschlusses am Galvanometer) verlötet werden, daß es

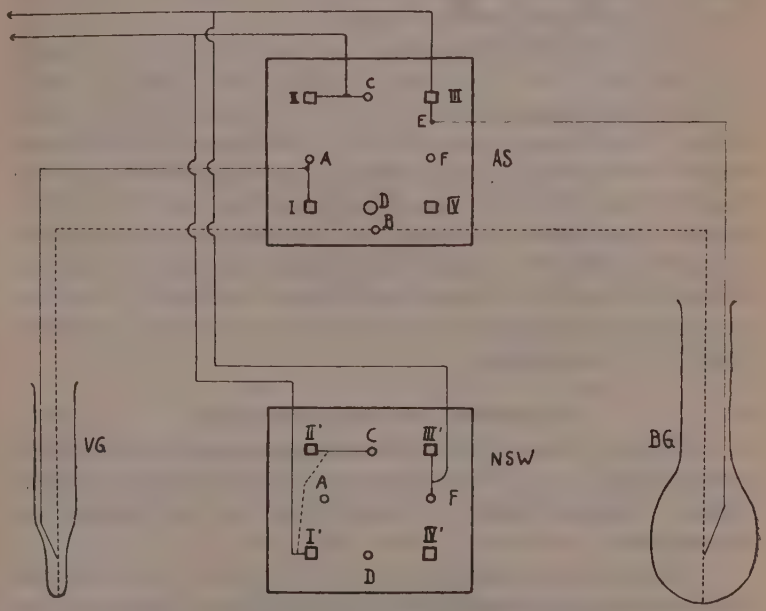


Fig. 5. Schaltungsschema der vereinfachten Apparatur.
AS Ausschalter.
NSW Nebenschlußausschalter mit Widerstand.

vorteilhafter ist, die Drähte nicht an die Klemmen, sondern an die in Quecksilber tauchenden Strombügel (vergl. Fig. 5) zu löten.

An den Klemmen C und E der Wippe (Fig. 1) oder des Ausschalters (Fig. 5) schließt man ein zweilitziges, gut verdrilltes Starkstromkabel, das als Zuleitung zum Galvanometer dient und nicht zu kurz zu nehmen ist. Auch für den Anschluß des Nebenschlußschalters verwendet man ein solches Kabel.

Die Schaltung der Apparatur ist aus den Schaltungsskizzen in Fig. 1 und 3 zu entnehmen. Die Drähte werden samt den Isolierschläuchen durch Löcher in die Schachteln gezogen. In Fig. 5 sind die beiden Konstantandrähte bei B miteinander verlötet und sind an der Klemme IV so befestigt, daß sie keinen weiteren leitenden Teil der Apparatur berühren können.

Versuchs- und Bezugsgefäß werden auf Stativen befestigt, die Wippenschachtel auf ein entsprechend hohes Tischchen, zweckmäßig auf eine Watte- oder Zellstoffunterlage gestellt. Auf den Stativen befestigt man auch die Bäder, die bei erhöhter Temperatur durch Dackelbrenner erwärmt werden.

Eine praktische Anordnung der Apparatur ist folgende: Die Apparatur steht auf einem festen Tisch (Mauerkonsole), während Galvanometer und Nebenschlußausschalter auf einem zweiten Tisch (Mauerkonsole) untergebracht werden. Das Galvanometer wird auf dicke Kautschukunterlagen gestellt. Sobald die Apparatur aufgestellt ist, zweckmäßig bereits am Tage vor den Versuchen, schaltet man den Ausschalter aus (Wippe auf Stellung 2) und schließt sowohl die Kabeln von der Apparatur wie auch die vom Nebenschluß an die Galvanometerklemmen an. Darauf hüllt man die Galvanometer-Klemmen in Watte und umwickelt sie mit Stoffstreifen. (Verbandbinden.)

Vorbereitung für die Bestimmung.

Etwa eine Stunde vor den Versuchen schaltet man (falls das Galvanometer mit der beigegebenen Acht-Volt-Nitralampeneinrichtung verwendet wird), die Beleuchtung ein und schließt den Nebenschluß.

In das Bezugsgefäß füllt man bei geöffnetem Stromkreis bis zum Hals reinstes Lösungsmittel, verschließt die Apparatur, taut auf, unterkühlt und bringt durch kräftiges Rühren zum teilweisen Erstarren.

Auf die Reinheit des Lösungsmittels ist besonders zu achten. Verwendet man nicht ganz reines Lösungsmittel, bleibt die Temperatur der Bezugslötstelle nicht konstant; da, je mehr Lösungsmittel ausfriert, die Schmelztemperatur desselben fällt. Naphthalin „Kahlbaum, zur kalorimetrischen Bestimmung“ wurde geschmolzen, filtriert und zweimal fraktioniert erstarren gelassen. Merksches Phenol „reinst“ wurde unter Vermeidung von Stopfen (Glasschliff) und unter Vermeidung von Luftzutritt langsam fraktioniert. So vor-

bereitet, konnten sowohl Naphthalin wie auch Phenol lange Zeit verwendet werden. Nach längerem Gebrauch zeigten sie eine leichte Gelbfärbung und eine kleine Inkonstanz der Temperaturen und mußten durch neues Lösungsmittel ersetzt werden.

Beim Erstarren soll das Lösungsmittel einen Kristallbrei bilden und sich möglichst wenig glasig an die Kolbenwand anlegen.

Die Temperatur der Badflüssigkeit wird inzwischen auf die Schmelztemperatur des Lösungsmittels gebracht.

In ein Versuchsröhrchen wägt man einige Milligramme der Probe und etwa 0,5 g des Lösungsmittels, setzt das Röhrchen in die Apparatur ein, taut auf, rührt gut durch und taucht in das Bad ein, dessen Temperatur etwas unter der Schmelztemperatur liegt.

Das Einwageverhältnis ist am besten so zu wählen, daß die zu erwartenden Galvanometerausschläge mehr als 20 und weniger als 70 Teilstriche betragen. Ueber die geeignete Temperatur des Bades lassen sich keine allgemein gülligen Aussagen machen; sie hängt teils vom Lösungsmittel, teils von der Form und Größe des Luftmantels ab. Im allgemeinen dürfte eine Temperatur, die etwa 3 bis 5° unter der Schmelztemperatur des Lösungsmittels liegt, verwendbar sein.

Nun überzeugt man sich durch Schließen des Stromkreises (Wippestellung 1) und Beobachtung des Galvanometers, ob der Steigerung der Temperatur des Versuchsgefäßes ein Steigen oder Fallen der Galvanometerablesung entspricht. Im ersteren Falle stellt man den Nullpunkt des Galvanometers etwa auf Teilstrich 30, in letzterem auf Teilstrich 70. (Bezüglich der Handhabung des Galvanometers sei auf die jedem Instrument beigegebene Instruktion verwiesen.)

Die eigentliche Messung.

1. Man beobachtet im Galvanometer die Abkühlung der geschmolzenen Lösung (geschlossener Stromkreis, Wippe in Stellung 1) und öffnet den Nebenschluß, sobald sich die Schleife dem eingestellten Nullpunkt nähert. (Während dieser und den folgenden Operationen ist das Lösungsmittel des Bezugsgefäßes oft gut durchzurühren.)

2. Während die Lösung unterkühlt wird, beobachtet man den Grad der Unterkühlung im Galvanometer. Sollte hiebei die Schleife aus dem Gesichtsfeld verschwinden, so kann man annähernd die Unterkühlung wie folgt ermitteln: Während der Abkühlung beob-

achtet man auch die Zeit, die die Schleife zum Durchlaufen einer gewissen Zahl von Teilstrichen braucht. Sobald die Schleife das Gesichtsfeld verläßt, beginnt man die Zeit abermals zu zählen und kann so mittels einer einfachen Rechnung die Unterkühlung schätzen.

Die Größe der anzuwendenden Unterkühlung scheint gleichfalls von mehreren Faktoren abhängig zu sein, ist jedoch leicht zu ermitteln. Hat man die richtige Unterkühlung gewählt, so kann man im Galvanometer, sobald man mit dem Rühren der Lösung beginnt, ein gleichmäßig rasches Zurückgehen der Schleife beobachten; nach kurzer Zeit bleibt die Schleife stehen, verbleibt einige Zeit an diesem Punkt, um dann wieder eine der Abkühlung des Versuchsgefäßes entsprechende Bewegung auszuführen. Der höchste Punkt entspricht dem Schmelzpunkt. Diese Bewegung ist in Fig. 6 wiedergegeben. Bei A_1 wurde mit dem Rühren begonnen, bei B_1 liegt der Schmelzpunkt.

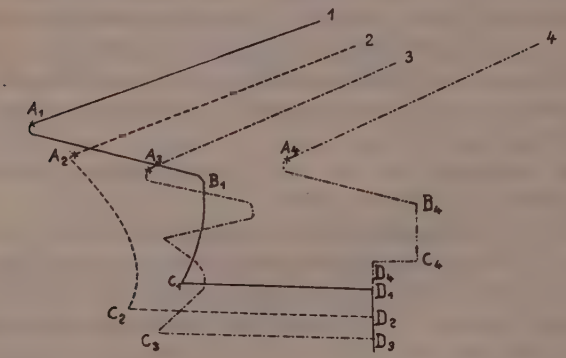


Fig. 6. Bewegungsdiagramm.
1 Versuch bei richtiger Unterkühlung.
2 und 3 Beispiele falscher Unterkühlung.
4 Ermittlung der Korrektur.

Eine ähnliche Beobachtung allerdings macht man mitunter auch bei allzu großer Unterkühlung. In diesem Fall ist das Maximum der Ablesung etwas tiefer als der Schmelzpunkt. Fehlerhafte Unterkühlungen verursachen jedoch Bewegungen der Schleife wie sie in 2 und 3 (Fig. 6) wiedergegeben sind. Kurve 4 stellt die Bewegung der Schleife während der Ermittlung der Korrektur (s. u.) dar. In allen Fällen wurde bei Stellung A mit dem Rühren begonnen und stellt B den Schmelzpunkt vor; bei C wurde ausgeschaltet (Wippestellung 2), worauf das Galvanometer in die eingestellte Nullage

zurückkehrte. Es stellen somit $C_1 D_1$ die Schmelzpunktdepression und $D_4 C_4$ die Korrektur vor.

3. Sobald die genügende Unterkühlung erreicht ist, rührt man die Lösung ebenfalls kräftig durch und liest den Galvanometerstand ab, hierauf

4. schaltet man aus (stellt die Wippe auf Stellung 2) und liest nochmals ab und notiert die Ablesungen. Die Differenz der Ablesungen entspricht der Schmelzpunktsdepression, die noch korrigiert wird.

5. Nun schließt man den Nebenschluß und wiederholt diese Messung.

6. Hat man genügende Uebereinstimmung erhalten, so entfernt man die aufgetaute Lösung, spült Rührer und Thermoelement mit reinem Lösungsmittel ab (oder wäscht sie mit einem geeigneten Lösungsmittel, worauf man sie trocknen läßt) und

7. führt eine gleiche Messung aus, indem man statt der Lösung etwa 0,5 g reines Lösungsmittel nimmt. Die so erhaltene scheinbare Schmelzpunktsdepression, die positiv oder negativ sein kann, dient zur Korrektur der gefundenen Depression der Lösung. Es ist nicht nötig, nach jeder Messung auch die Korrektur zu ermitteln.

8. Nun wird Rührer und Thermoelement gereinigt, worauf mit einer neuen Bestimmung begonnen werden kann.

Die Eichung der Apparatur und Berechnung der Resultate.

Die Eichung der Apparatur könnte auf elektrischem Wege vorgenommen werden, doch ist sie verläßlicher mit Hilfe einiger Testsubstanzen vorzunehmen. Man ermittelt die Schmelzpunktsdepression einiger Testsubstanzen in der beschriebenen Weise.

Es ist $\triangle_0 = \frac{100 \cdot p_0 k}{L_0 M_0}$. wobei

$\triangle_0$ die berechnete Depression in Graden Celsius,

p_0 die Einwage an Substanz,

L_0 die Menge des Lösungsmittels,

M_0 das Molekulargewicht der Substanz,

k die Molekulardepression des Lösungsmittels vorstellt.

Ist nun Δ_0 die gefundene Depression in Teilstrichen des Galvanometers, so ist $f \frac{\Delta_0}{{}_0\vartheta}$ der Faktor, der angibt, welcher Temperatur ein Teilstrich des Galvanometers entspricht.

Es errechnet sich daher das zu bestimmende Molekulargewicht einer Substanz zu

$$M = \frac{100\,p\,.\,k}{L\,f\,.\,\vartheta} \text{ oder wenn man } K = \frac{100\,k}{f} \text{ setzt}$$

$$M = \frac{p}{L\,\vartheta} K, \text{ wobei } K = \frac{M_0\,L_0\,\vartheta_0}{p_0} \text{ experimentell ermittelt wird.}$$

Hat man flüssige Lösungsmittel mit dem spez. Gewicht d, die man nicht einwägen, sondern pipettieren will, so ist

$$M = \frac{p}{L'\,d} K' \text{ oder wenn man } C = \frac{100\,.\,k}{f\,d} \text{ setzt, } M = \frac{p}{L'\,\vartheta} C$$

wobei auch hier C experimentell bestimmt werden kann. Es ist

$$C = \frac{M_0\,L'_0\,\vartheta}{p_0}.$$

Die Verwendbarkeit und Genauigkeit der Methode.

Die Methode wurde hauptsächlich mit Naphthalin als Lösungsmittel angewandt und wurden hiebei recht gute Resultate erhalten. Auch bei Verwendung von Phenol waren die Resultate befriedigend. Es wurden noch orientierende Versuche mit einigen anderen tiefschmelzenden Lösungsmitteln ausgeführt, welche die Methode als allgemein verwendbar erscheinen lassen.

Das Schleifengalvanometer wurde vorwiegend mit hängender Schleife und 640facher Vergrößerung verwendet. Nur ausnahmsweise wurde es mit stehender Schleife und gleichfalls 640facher Vergrößerung benützt.) Hiebei ist es nicht schwer, bei den verschiedenen Einzelmessungen gute Uebereinstimmung zu erhalten; die Mittelwerte geben stets gut reproduzierbare Werte, die von den theoretisch berechneten nicht allzu sehr (meist unter 3%) abweichen.

Die nachstehenden Tabellen geben einen Auszug einer Eichung einer Gegenschaltapparatur wieder und zeigen die gute Uebereinstimmung der Teilresultate, wie auch der Resultate von Messungen mit verschiedenen Substanzen. Das damals verwendete Galvanometer hatte eine ziemlich unempfindliche Schleife ($f = 0{,}030°$).

Versuch.

Einwage 5,02 mg Koffeïn, 437,5 mg Naphthalin.

1. Bestimmung der Depression.

Schmelzpunkt	Nullpunkt	Depression
60,0	74,0	+ 14,0
60,1	74,0	+ 13,9
60,3	74,3	+ 14,0
60,2	74,3	+ 14,1
60,1	74,1	+ 14,0
60,1	74,2	+ 14,1
60,2	74,1	+ 13,9

im Mittel + 14,0

2. Bestimmung der Korrektur.

Schmelzpunkt	Nullpunkt	Korrektur
73,5	74,1	— 0,6
73,7	74,0	— 0,3
73,5	74,0	— 0,5
73,5	74,1	— 0,6
73,6	74,1	— 0,5
73,6	74,0	— 0,4
73,5	74,1	— 0,6

im Mittel — 0,5

somit beträgt die wahre Schmelzpunktdepression 13,5.

Ueberprüfung der Eichung mit verschiedenen Substanzen.

p (mg)	Substanz	M	Naphthalin (mg)	ϑ	K
4,99	Anthracen	178	484	11,6	200.10^3
5,02	Koffeïn	194	438	13,5	229.10^3
8,66	Diphenylamin	169	557	21,1	229.10^3
5,18	Guajacol-Carbonat[6]	274	468	9,3	230.10^3
2,52	p Nitranilin	138	403	10,3	227.10^3

$f = 0{,}03^0$. — K im Mittel $\mathbf{229.10^3}$.

[6] Vergl. B. 60, 1146. Der Wert 5,03 mg Guajacol-carbonat in der Tabelle ist ein Druckfehler.

Aber auch bei einem empfindlichen Galvanometer kann leicht gute Uebereinstimmung erzielt werden.

Ueberprüfung der Eichung eines empfindlichen Galvanometer.

p	Substanz	M	Naphthalin	ϑ	K
4,53	Diphenylamin	169	541	37,4	755.10^3
4,66	Diphenylamin	169	482	43,6	762.10^3
4,23	Nitranilin	138	412	57,5	773.10^3

$f = 0{,}009^0$. — K im Mittel $\mathbf{763.10^3}$.

Die Größe der Einwage spielt in weiten Grenzen keine Rolle. Im allgemeinen wurde auf 0,01 mg genau eingewogen und wurden hiebei bei ganz kleinen Einwagen und bei hochmolekularen Substanzen befriedigende Resultate erhalten. Handelt es sich nicht um sehr genaue Bestimmungen oder verfügt man nicht über eine Mikrowage, so kann man auf einer guten analytischen Wage einwägen. Erfahrungsgemäß differieren die so erhaltenen Werte um kaum 10%. Flüssige Proben werden auf Rührer und Thermoelement aufgetragen.

Molekulargewichtsbestimmungen in Naphthalin.

$K = 763 . 10^3$.

p	Substanz	Naphthalin	ϑ	Molekulargewicht	
				ber.	gef.
5,00	flüssige Base $C_9 H_{11} O_2 N$	554	38,5	165	179
4,55	flüssige Base $C_9 H_{11} O_2 N$	522	39,6	165	168
1,63	Diphenylamin	572	12,9	169	167
1,19	p Nitranilin	520	12,2	138	143
6,13	Base $C_7 H_5 ON_2 Cl$	587	45,9	168,5	174
3,69	Base $C_7 H_5 ON_2 Cl$	487	33,4	168,5	173
9,80	Siliziumverbindung $(C_{16} H_{18} O_3 Si)$ n	536	6,7	polymer (290) n	2082
10,58	Siliziumverbindung $(C_{16} H_{18} O_3 Si)$ n	558	6,6	polymer (290) n	2193

Eichung einer Phenol-Apparatur.[7]

(Die Einwagen wurden auf der analytischen Wage gemacht.)

p	Substanz	M	Phenol	ϑ	K
3,1	Dibrombenzol	236	772	8,3	488.10^3
5,1	Brenzkatechin-diacetat	194	543	24,2	500.10^3
7,6	Brenzkatechin-diacetat	194	534	40,9	534.10^3

Das empfindlichere Galvanometer wurde mir für die Versuche in liebenswürdigster Weise von der Firma Carl Zeiß in Jena zur Verfügung gestellt und möchte ich auch an dieser Stelle hiefür bestens danken.

[7] Beim raschen Arbeiten ist es nicht notwendig, das Versuchsgefäß mit einer Kautschukkappe zu verschließen, da die Wasseranziehung im Laufe einer Stunde sich kaum bemerkbar macht.

Ueber Tüpfelanalyse.

F. Feigl.

Die nachstehende Veröffentlichung ist in russischer Sprache im Russ. Chem.-Pharm. Journ. Nr. 11—12 (1927) erschienen. Wegen der großen Bedeutung, welche die Arbeiten des Verfassers für die Mikroanalyse besitzen, bringen wir eine deutsche Wiedergabe des russischen Artikels. Wir danken auch an dieser Stelle der Schriftleitung des Russ. Chem.-Pharm. Journ. für die Bewilligung zum Abdruck. Die Redaktion.

Der mehrfachen Aufforderung von Fachkollegen und Verlegern, eine zusammenfassende Darstellung über Methoden und Anwendungsbereich der Tüpfelanalyse zu schreiben, auf deren systematische Anwendbarkeit ich zum ersten Male hingewiesen habe, bin ich bisher darum nicht gefolgt, weil das derzeit vorliegende Tatsachenmaterial wohl bereits Richtung und Weg einer neuen analytisch (insbesondere mikrochemisch) auswertbaren Methodik aufzeigt, jedoch noch zu lückenhaft ist, um schon ein geschlossenes System darzustellen, das mit gleicher Sicherheit die Auffindung aller Bestandteile eines komplizierteren Gemisches gewährleisten könnte, wie etwa bewährte makrochemische Analysengänge. Zu einer Vervollständigung der Tüpfelanalyse ist, wie ich wiederholt dargetan habe, die Auffindung neuer spezifischer und Spezialreaktionen nötig, eine Aufgabe, zu deren Lösung vornehmlich organische Reagenzien geeignet erscheinen, wofür zunächst aber erst ein mühevolles Studium der Beziehungen zwischen Atomgruppierung und spezifischen Affinitätswirkungen erforderlich ist. Eine zusammenfassende Darstellung erscheint mir ferner solange als überflüssig, solange noch kein größeres Beobachtungsmaterial von seiten der Fachkollegen über die Brauchbarkeit der bisher beschriebenen analytischen Methoden durch Tüpfelreaktionen vorliegt, solange auch noch die meisten Lehrbücher der analytischen Chemie teils gar nicht, teils in unzulänglicher Weise auf diese neuen Methoden Bezug nehmen. Ist doch in keinem Gebiete der Chemie die Ueberprüfung und Kritik neuer Erkenntnisse so wichtig, wie in der analytischen Chemie, wo der einzelne infolge der vielfältigen Variationsmöglichkeit der zu untersuchenden Stoffe fast niemals jene Erfahrungen zu sammeln vermag, die erst eine häufige Ueberprüfung durch andere geben kann; zu einer solchen Ueber-

prüfung anzuregen, sind meines Erachtens Lehrbücher der analytischen Chemie in erster Linie berufen.

Meine Zurückhaltung in der Frage der Propagierung der Tüpfelanalyse durch eine buchmäßige Darstellung muß natürlich nicht von allen Fachkollegen geteilt werden; es hat jeder das Recht, nach eigenem Ermessen zu handeln, doch muß verlangt werden, daß in einer Darstellung eigener und fremder Befunde völlige Objektivität bewahrt bleibt und nicht durch eine geschickte Darstellung von wahren Tatsachen ein falsches Bild geboten werde. Den Vorwurf, diese in der Wissenschaft eigentlich selbstverständliche Forderung nicht erfüllt zu haben, muß ich gegen zwei Veröffentlichungen über Tüpfelanalyse erheben, die in jüngster Zeit in russischer Sprache erschienen sind.

Herr Malitzky, Verfasser der Abhandlung „Die Tüpfelmethode der qualit.-chem. Analyse" in den Russ. Chem. Pharm. Nachrichten (Nr. 5—6, 1926) bezeichnet die Ausarbeitung von Methoden der Tüpfelanalyse durch Herrn Professor N. A. Tananaeff, dessen Buch „Die Tüpfelanalyse in der qualitativen chemischen Analyse" 1926, ungefähr zu gleicher Zeit erschienen ist, „als eine der größten Errungenschaften der russischen Wissenschaft der letzten Jahre". Ob diese Behauptung von allen russischen Fachkollegen geteilt wird, weiß ich nicht, aber ich darf, wie meine Ausführungen zeigen werden, jedenfalls behaupten, durch meine Arbeiten zu diesen Errungenschaften wesentlich beigetragen zu haben.

Herr Malitzky schreibt: „Die Umständlichkeit, die mit dem gewöhnlichen Gange der qualitativen Analyse verbunden ist (Anwendung von H_2S, langwierige Operationen der Ausfällung, Filtrieren usw.) zwangen schon längst die Chemiker zur Auffindung neuer Methoden der qualitativen Analyse. Zu solchen Versuchen gehören die von Feigl publizierten Abhandlungen (Ztschr. anal. Ch. 1921 und 1923) über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zur Bestimmung der Kationen der zweiten und dritten analytischen Gruppe."

Jeder, der sich etwas eingehender mit der Literatur der qualitativen Analyse beschäftigt hat, weiß, daß jede der zahlreichen Arbeiten über die Vereinfachung und Verbesserung der systematischen qualitativen Analyse sich mit der Eliminierung von Fehlerquellen befaßt, mit Umstellungen der Gruppentrennungen und Nach-

weise innerhalb einzelner Gruppen, oder mit dem Ersatz des gasförmigen H_2S und anderer Gruppenfällungsmittel. Von allen derartigen Versuchen unterscheiden sich meine Versuche ganz grundsätzlich dadurch, daß in ihnen zum erstenmal ein systematischer Gang der qualitativen Analyse ohne Fällung und Filtration in der bisher üblichen Art, lediglich beruhend auf sinngemäßer Anwendung von spezifischen Reaktionen angewendet wird. Es haben also meine Versuche mit den „längst" bekannten Versuchen, denen sie Herr Malitzky anzuschließen beliebt, gar nichts zu tun, sondern sie sind durchaus neuartig, was Herrn Malitzky eigentlich bekannt sein sollte. Es müßte Herrn Malitzky auch bekannt sein, daß bei jenen Versuchen, die er erwähnt, niemals Tüpfelreaktionen angewendet wurden, und daß auch das mikrochemische Moment, nämlich die Auffindung kleiner und kleinster Substanzmengen, niemals in den Vordergrund aller Versuche gestellt worden war, wie es von mir geschehen ist, wobei auch auf den Einfluß von Begleitstoffen auf die Empfindlichkeit von Reaktionen experimentell weitestgehend Rücksicht genommen wird. Schließlich mußte Herrn Malitzky auch bekannt sein, daß in meinen beiden von ihm zitierten Arbeiten eine Reihe neuer oder zum Teil noch nicht benützter Reaktionen beschrieben worden sind, worin natürlich auch eine sehr wesentliche Abweichung von den längst bekannten Versuchen anderer Forscher zu erblicken ist. Malitzky, dem damit nachgewiesen ist, daß er die Literatur über qualitative Analyse nicht genügend beachtet oder zu beachten gewillt ist, wenn es gilt, meine Arbeiten zu erwähnen, tut aber das Gleiche auch hinsichtlich der neueren Literatur. Die beiden Arbeiten, die er zitiert, betreffen wohl jene Abhandlungen, die sich auf die Aufarbeitung der beiden größten Gruppen des systematischen Analysenganges beziehen, außer diesen sind aber zum Teil schon vor 1921 noch eine Reihe anderer Abhandlungen erschienen, die sich mit experimentellen und theoretischen Fragen der Tüpfelanalyse befassen. Man sollte meinen, daß Veröffentlichungen über Tüpfelanalyse, die im Jahre 1926 erscheinen, wie die Schrift des Herrn Malitzky und das Buch des Herrn Tananaeff, die gesamte Literatur über Tüpfelanalyse berücksichtigen müßte. Dies ist jedoch, abweichend von der Gepflogenheit, wie sie in wissenschaftlichen Kreisen üblich ist, nicht der Fall, weshalb ich jene meiner Arbeiten, die den genannten Forschern entgangen zu sein scheinen, anführe:

1914: Schneller Nachweis von FeCy"", FeCy"', CN' und CNS' nebeneinander. (Chem.-Ztg. 38, 1265, 1914; C.-Bl. 1915, I, 169.)

1918: Versuch eines Ganges zur Auffindung der Anionen. (Ztschr. f. anal. Chem. 57, 135, 1918; C.-Bl. 1918, II, 471.)

1919: Zum Nachweis des Cers. (Oesterr. Chem.-Ztg. 22, 124, 1919; C.-Bl. 1919, IV, 502.)

1920: Ueber die Verwendung von Diphenylderivaten zu qualitativen Reaktionen. (Chem.-Ztg. 44, 689, 1920; C.-Bl. 1920, IV, 578.)

1922: Eine Verwendung des Benzidins zum empfindlichen Nachweis der Phosphorsäure. (Ztschr. f. anal. Chem. 61, 454, 1922; C.-Bl. 1923, II 158.)

1923: Ueber die analytische Auswertung der Molybdänblaureaktion. (Chem.-Ztg. 47, 561, 1923; C.-Bl. 1923, IV, 631.)

1923: Tüpfel- und Farbreaktionen als mikrochemische Arbeitsmethoden. (Mikrochemie I, 4, 1923; C.-Bl. 1924, I, 24, 55.)
Beiträge zur qualitativen Mikroanalyse I. (Mikrochemie I, 74, 1923; C.-Bl. 1924, I, 19, 79.)
Komplex chemischer Reaktionen in der analytischen Chemie. (Oesterr. Chem.-Ztg. 26, 1923, 74; C.-Bl. 1923, IV, 385.)

1924: Kapillarchemische Vorgänge bei Tüpfelreaktionen. (Koll. Ztschr. 35, 344, 1924; C.-Bl. 1925, I, 20, 99.)

1925: Beiträge zur qualitativen Mikroanalyse II. (Mikrochemie II, 186, 1925.)

Herr Malitzky unterzieht einige Reaktionen, die ich angegeben habe, einer kritischen Betrachtung, indem er findet, daß sich gewisse Nachweise bei Gegenwart anderer Stoffe nicht durchführen lassen. Soweit ich über diesen Teil seiner Veröffentlichung unterrichtet bin, ist nichts darin enthalten, was ich nicht selbst als Beschränkung angegeben hätte, wenngleich es so dargestellt ist, als ob etwas Neues berichtet würde. Herr Malitzky glaubt zu der Behauptung berechtigt zu sein, daß die von mir angegebenen Tüpfelreaktionen „entweder als Vorversuche zur Orientierung bei einer Analyse oder als Ergänzung zur gewöhnlichen qualitativen Analyse für den Nachweis einzelner Kationen geeignet

sei". Demgegenüber verweise ich darauf, daß die vollständige Analyse der dritten analytischen Gruppe nicht nur von mir beschrieben, sondern auch von E. Hauser (Ztschr. f. anal. Chem. 60, 83, 1921) an 220 Fällen überprüft worden ist. Den Herrn Malitzky und Tananaeff ist verwunderlicherweise auch diese Arbeit entgangen. Sie befindet sich im gleichen Bande der Ztschr. f. anal. Chemie, in welcher die Arbeit von Feigl und Stern (1921) erschienen ist und sie ist auch auf der ersten Seite in der Arbeit von Feigl und Neuber (1923) zitiert[1].

Wenn Herr Malitzky der Beschränkung meiner Tüpfelreaktionen die großen Vorteile gegenüberstellt, welche die Tüpfelanalyse nach Tananaeff besitzen soll, welche angeblich die Auffindung der Angehörigen der ersten bis dritten Gruppe ermöglicht, so muß gesagt werden, daß über die Sicherheit und Genauigkeit dieser Methoden kein weiteres Belegmaterial vorzuliegen scheint, als das, welches Herr Tananaeff selbst angibt. Dieses Belegmaterial erscheint mir ganz unzureichend, denn es fehlt jede Angabe, in welchen Mengen die Bestandteile der analytischen Proben vorliegen, von welcher Empfindlichkeit die einzelnen Reaktionen sind und in welcher Art und in welchem Ausmaß Empfindlichkeit und Erfassungsmöglichkeit eines Stoffes durch Art und Menge von Begleitstoffen beeinflußt wird; diesbezügliche, durch Zahlen zu belegende Angaben fehlen nahezu durchwegs sowohl in den drei Publikationen als auch in dem Buche des Herrn Tananaeff über Tüpfelanalyse.

Herr Tananaeff ist im Gegensatz zu mir der Ansicht, daß das bisher vorliegende Tatsachenmaterial über tüpfelanalytische Methoden die Abfassung eines Buches erforderlich machten. Nach dem Vorwort hiezu wird jeder Leser, dem die tatsächlichen Verhältnisse unbekannt sind, Herrn Tananaeff für den Erfinder der Tüpfelanalyse halten. Kein Satz läßt erkennen, daß die Arbeiten des Herrn Tananaeff über Tüpfelanalyse unzweifelhaft durch meine Untersuchungen angeregt worden sind, von denen er viele verwendet hat. Vielmehr findet es Herr Tananaeff (Seite 4) „interessant zu bemerken, daß im Ausland auch eine Tüpfelmethode ausgearbeitet wird", wovon er „erst im September 1922 erfuhr, als nach längerer Unterbrechung wieder deutsche Literatur in Kiew erschien". Herr Tananaeff hat nämlich nach seinen Angaben schon 1920 mit Arbeiten über Tüpfelreaktionen begonnen (Seite 1) und 1922

[1] Ztschr. f. anal. Ch. 60, 83, 1921.

bereits einen systematischen Analysengang für sämtliche Kationen fertiggestellt. Er unterläßt es aber zu begründen, warum er dann nach der 1922 erlangten Kenntnis meiner Untersuchungen noch bis zum Jahre 1923 und 1924 wartete, ehe er mit seinen Ergebnissen vor die Oeffentlichkeit getreten ist, und zwar in Form von Vorträgen über die Tüpfelanalyse; dies also zu einer Zeit, zu welcher von mir bereits zwölf Abhandlungen über Tüpfelreaktionen veröffentlicht waren. So viel mir bekannt ist, liegen bis zum Jahre 1924 keinerlei Veröffentlichungen des Herrn Tananaeff über Tüpfelanalyse in deutscher oder russischer Sprache vor. Sollten die erwähnten Vorträge auch nicht publiziert sein und dadurch infolge des Ausschlusses einer breiteren Oeffentlichkeit sich einer Kritik entziehen, dann muß als die erste Originalarbeit des Herrn Tananaeff jene Arbeit über Tüpfelanalyse eines Gemisches gelten, die am 19. September 1924 bei der Ztschr. f. anorg. Chemie eingelaufen ist. Die nachstehende Gegenüberstellung von Teilen meiner Arbeit und jener ersten Arbeit des Herrn Tananaeff dürften wohl hinlänglich zeigen, daß dieselbe weniger bemerkenswert ist durch die Originalität und Exaktheit ihrer Ergebnisse und Angaben, als durch die sehr geschickte Art, mit der Herr Tananaeff von mir zuerst beschriebene Tüpfelreaktionen verwendet und dabei meine Urheberschaft in den Hintergrund drängt.

I. Aluminium.

F. Feigl und R. Stern (Ztschr. f. analyt. Chem. 60, S. 9—23, 1921).

Aluminium neben Zn und Fe.

„Der Aluminiumnachweis mittels Alizarin gelingt nach erfolgter Fixierung des Zn- und Fe-Ions auf $K_4(FeCy_6)$-Papier und nachfolgender Alizarinbehandlung. Ist Zn im großen Ueberschuß vorhanden, so entsteht ein lichtblauer Fleck und beim Aufbringen von Wasser breitet er sich unscharf und unregelmäßig aus. In diesem Fall empfiehlt es sich, nicht unmittelbar nach Aufsaugung der Versuchslösung mit Wasser zu tüpfeln, sondern das Papier vorher in den Trockenschrank zu bringen, wodurch

N. A. Tananaeff (Ztschr. f. anorg. Chemie 140, 324, 1924).

„Die Reaktion basiert auf dem Erhalten des Alizarinlacks.* Auf ein Streifchen des mit gesättigter $K_4(FeCy_6)$ - Lösung imprägnierten und nachher ausgetrockneten Filtrierpapiers tüpfelt man die zu prüfende Lösung. In der Mitte erscheint ein dunkler Fleck, umgeben von einer hellen wässerigen Zone, die Reaktion gelingt desto besser, je breiter die Zone ist. Um das zu erreichen, bringt man in die Mitte einen kleinen Tropfen Ammoniak-

* W. G. Schaposchnikow, Allg. Technologie der Flachs- und Färbestoffe, Kiew, 1912, 354.

die Flecken dunkelblau werden, was in wenigen Sekunden der Fall ist."

lösung und wartet einige Zeit. Danach hält man den feuchten Fleck in Ammoniakdämpfe und dann versetzt man mit Alizarin. Ist Aluminium anwesend, so erscheint um den inneren Fleck ein rosenroter Kreis."**

** Auch F. Feigl und R. Stern finden Al. auf solche Weise. Ztschr. f. analyt. Chem. 60, S. 9, 1291.

Die Literaturangabe für den analytischen Aluminium-Alizarinnachweis, die Herr Tananaeff bringt, um auf meine Urheberschaft nicht hinweisen zu müssen, ist ein russisches technologisches Werk, in welchem natürlich ein analytischer Hinweis nicht enthalten ist. Nachdem Herr Tananaeff 1924 einen von uns bereits 1921 publizierten Nachweis unverändert wiedergibt, hält er es für hinreichend, in einer leicht zu übersehenden Fußnote zu bemerken, daß wir auch diesen Nachweis beschrieben hätten. Er unterläßt es, anzugeben, daß wir überdies sowohl für den Aluminiumnachweis mit Alizarin allein und bei Gegenwart zahlreicher anderer Elemente Grenzwerte für die Empfindlichkeit angegeben haben.

II. Mangan.

F. Feigl (Chem.-Ztg. 44, S. 689, 1920).

„. . . Die große Empfindlichkeit der angeführten Metallnachweise, insbesondere der Nachweis des Mangans und Cers gestatten auch diese Reaktionen als Tüpfelreaktionen auf Filtrierpapier mit Tropfen der zu untersuchenden Lösung durchzuführen."

F. Feigl und R. Stern (Ztschr. f. analyt. Chem. 60, 25, 1921).

„Man bringt einen Tropfen der Versuchslösung auf Filtrierpapier, hält über Ammoniak, oder besser, man tüpfelt zur Ausschaltung der störenden Wirkung der hiebei gebildeten Ammonsalze mit KOH und hierauf mit einer gesättigten essigsauren Benzidinlösung."

F. Feigl u. R. Stern (l. c., S. 27).

„Kobalthydroxyd besitzt gleichfalls das Vermögen, Benzidin zu bläuen. Allerdings ist diese

N. A. Tananaeff (Ztschr. f. anorg. Chem. 140, 326, 1924).

Das vortreffliche Reagens auf Mangan, das essigsaure Benzidin nach dem Versetzen mit Ammoniak ist in Gegenwart großer Mengen Kobalts unsicher, da das letztere mit Benzidin dieselbe, aber viel schwächere Reaktion gibt.*

* Feigl und Stern, Ztschr. f. analyt. Chem. 60, S. 27, 1921.

„Ein Tropfen der zu prüfenden Lösung wird auf Filtrierpapier mit gesättigter Ammonchloridlösung versetzt. Feuchtet man den jetzt

Reaktion, als Tüpfelprobe durchgeführt, keineswegs so empfindlich wie die auf Mangan, so daß es noch möglich ist, 0,15 µg Mn neben einem zirka 47fachen Ueberschuß an Kobalt nachzuweisen. Einfacher und sicherer ist es jedoch, die Kobaltbenzidinbläuung dadurch auszuschalten, daß man statt mit KOH, mit tartrathältigem KOH tüpfelt. Ebenso läßt sich Kobalt mittels Nitrosonaphtol fixieren und auf oder neben einem dadurch gebildeten Fleck das Mangan mit Benzidin nachweisen."

Herr Tananaeff zitiert meine Arbeiten über den Nachweis des Mangans mittels Benzidin gar nicht, sondern lediglich meinen Befund, daß auch Kobalt mit Benzidin zu reagieren vermag. Wie die obige Gegenüberstellung zeigt, ist von uns auch der Nachweis von Mn neben Co beschrieben worden. Die von Herrn Tananaeff „ausgearbeitete" Benzidinreaktion ist völlig unbrauchbar, denn bei Gegenwart von viel Ammonsalzen unterbleibt die Mn-Benzidinreaktion, worauf ich auch hingewiesen habe.

III. Kobalt.

F. Feigl und R. Stern (Ztschr. f. analyt. Chem. 60, S. 36, 1921).

„Man bringt auf Filtrierpapier einen Tropfen konzentrierte Ammonphosphatlösung und einen Tropfen der Probelösung und verrührt. Es bildet sich gelblichweißes Ferriphosphat, das, wenn es in großer Menge vorhanden ist, etwa gebildetes blaues Kobaltphosphat überdeckt. Tüpfelt man nun mit einer wässerigen oder essigsauren Lösung von Nitrosonaphtol an, so erhält man auch bei großem Eisenüberschuß und geringer Kobaltmenge sofort auf dem Eisenniederschlag den charakteristisch rot gefärbten Kobaltnitrosonaphtolfleck Es lassen sich dadurch 0,84 µg Kobalt neben der 2100fachen Eisenmenge nachweisen."

N. A. Tananaeff (l. c., S. 325).

„Man kann das gewöhnliche Reagens auf Kobalt α Nitroso — β-Naphtol in Anwesenheit von Fe und Cu nicht anwenden."

Herr Tananaeff übersieht somit unseren für den Nachweis von Co und für die Tüpfelmethodik sehr wesentlichen Befund. Offensichtlich deshalb, um als Co-Nachweis eine von ihm „ausgearbeitete Reaktion" in den Vordergrund stellen zu können. Ueber diese sehr unübersichtliche Angabe ist allerdings zu sagen, daß die Phrase „wahrscheinlich Komplexbildung" kaum darüber hinwegtäuschen dürfte, daß es sich um eine Modifikation der längst bekannten sogenannten Vogl schen Reaktion handelt, trotzdem ein diesbezüglicher Hinweis bei Herrn Tananaeff fehlt; er hätte nämlich sonst erwähnen müssen, daß von uns in der gleichen Arbeit sämtliche empfindliche Co-Reaktionen auf ihre Verwendbarkeit als Tüpfelreaktionen überprüft worden sind. Darunter auch eine von H. Ditz (Chem.-Ztg. 25, 109, 1901) modifizierte Vogl sche Reaktion, die es erlaubt, 1,04 µg Co neben der 750fachen Menge Fe durch Tüpfelreaktion zu erkennen.

Uebrigens ist auch die Angabe des Herrn Tananaeff unrichtig, daß man das Nitrosonaphtol als Co-Reagens bei Gegenwart von Cu nicht anwenden könne; es genügt lediglich, statt einer essigsauren eine ammoniakalische Nitrosonaphtollösung zu verwenden.

IV. Kupfer.

F. Feigl und F. Neuber (Ztschr. f. analyt. Chem. 62, 376, 1923).

„. . . Da Cu gleichfalls in autoxydable Verbindungen übergeführt werden kann, so mußte sich darauf ein Nachweis des Kupfers gründen lassen. Dies ist in der Tat der Fall. Als autoxydable Verbindung des Cu kommen in Betracht: Das $K_6(Cu_2Cy_8)$ sowie das Cu_2Br_2, das aus KBr- und Cu-Salzen unter Abspaltung von Brom entsteht.

Durchführung des Nachweises.

Auf Filtrierpapier wird ein Tropfen der Probelösung gebracht, mit einigen Tropfen KBr-Lösung (heiß gesättigt) betupft und hierauf ein Tropfen Benzidinchlorhydratlösung aufgetragen. Bei Anwesenheit von Cu entsteht eine Blaufärbung, deren Intensität vom Cu-Gehalt der Probe abhängt. Im Tropfen 2,75 µg Cu"

N. A. Tananaeff (Ztschr. f. anorg. Chem. 140, 323, 1924).

„Ein Tropfen auf Cu zu prüfender Lösung wird auf ein Streifchen Filtrierpapier gebracht, mit essigsaurem Benzidin und dann mit einem Tropfen gesättigter Kalicyanidlösung versetzt.* Ist Cu anwesend, so erscheint ein tiefblauer Fleck.

Man kann statt KCN auch KCNS oder KBr nehmen, am besten nach Versetzen mit Dämpfen von Ammoniak oder mit Alkalilösung, da die Oxydation des Benzidins nur in Alkalilösung vor sich geht."

* Von L. Pertusi und E. Gastaldi wurde diese Reaktion zum Nachweis der Blausäure verwendet. Ztschr. f. analyt. Chem. 53, 387, 1914.

Herr Tananaeff übernimmt einen von mir und F. Neuber beschriebenen Nachweis, ohne uns zu zitieren, sondern zitiert einen Blausäurenachweis, der von anderen Forschern stammt. Daß CN' durch Cu"

und Benzidin nachweisbar ist, darauf habe ich selbst hingewiesen, weil diese Reaktion ja aus der physiologischen Chemie bekannt ist. (Zum Beispiel Blutnachweis und Gelukosidnachweis.) Aber erst meine Annahme, daß Benzidin ein Indikator für Autoxydationsvorgänge ist, ermöglicht es, den Mechanismus dieser empirischen Reaktionen aufzuklären und Cu-Nachweise vorstehend beschriebener Art zu konstruieren.

V. Uran.

F. Feigl und R. Stern (Ztschr. f. analyt. Chem. 60, 39, 1921).

„Bestimmungsform: 1. als $(UO_2)_2\,FeCy_6$.

Ausführung: mit der sauren Versuchslösung wird auf K_4FeCy_6 Papier getüpfelt. Dieser Nachweis gelingt auf dem Papier noch mit folgender Lösung: 1000 ccm enthalten g Mole:

$6{,}0.10^{-4}$ U.

Ein Tropfen enthält mg:

0,00720 U.

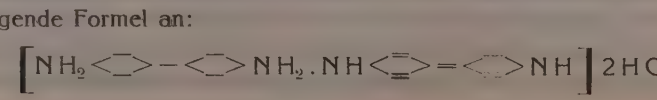
Empfindlicher wird dieser Nachweis, wenn ein Tropfen Probelösung aufs Papier gebracht und hierauf mit verdünnter K_4FeCy_6-Lösung angetüpfelt wird."

N. A. Tananaeff und G. A Pantschenko (Ztschr. f. anorg. Chem. 150, 164, 1926).

„Für die beste Reaktion auf Uran hält man die mit K_4FeCy_6. Die erscheinende braune Färbung besitzt große Empfindlichkeit. Das Experiment zeigt, daß man mittels K_4FeCy_6 das Uran in einem Tropfen (0,03 ccm) von 0,001n-Lösung, das heißt, auf metallisches Uran umgerechnet, 0,004 mg nachweisen kann."

Ein Hinweis darauf, daß diese längst bekannte Uranreaktion auch schon von mir für den Tüpfelnachweis verwendet wurde, fehlt in der Abhandlung des Herrn Tananaeff.

In seiner deutschen Abhandlung hat Herr Tananaeff meine Befunde angewendet und mich, wenn auch in gänzlich unzulänglicher und zum Teil irreführender Weise, wenigstens in Fußnoten zitiert. In seinem Buche sind selbst diese Fußnoten fortgefallen, so daß jeder Leser den Eindruck gewinnt, daß sämtliche Reaktionen von Herrn Tananaeff ausgearbeitet wären. In dem Bestreben, einer Nennung meines Namens aus dem Wege zu gehen, ist Herrn Tananaeff ein sehr fatales Mißgeschick unterlaufen, auf das hingewiesen werden muß, weil es dieses Bestreben sehr deutlich illustriert. Ich habe die oxydative Blaufärbung des Benzidins für eine Reihe von analytischen Nachweisen empfohlen und in meinen diesbezüglichen Publikationen gebe ich für das Benzidinblau die folgende Formel an:



Ich bezog mich mit der Annahme dieser Formel auf die Arbeit von W. Schlenk: „Ueber Chinoide Biphenylderivate" (L. Ann. 363, 313, 1908), durch welche diese Körperklasse eine Aufklärung erfahren hat. Natürlich ist von Schlenk auf eine analytische Auswertung dieser Erscheinung nicht Rücksicht genommen worden und ich habe von der genannten Arbeit erst Kenntnis erhalten, als ich Professor Schlenk die von mir und R. Stern aufgefundene Manganreaktion zeigte. Schlenk hat einen Körper von der Bauart, wie ich sie angegeben habe, gar nicht isoliert, eine Isolierung gelang nur bei Homologen des Benzidins. Herr Tananaeff übernimmt nun in seinem Buche (S. 75) meine Formel, die bei Schlenk natürlich gar nicht angegeben ist, und zitiert die Arbeit von Schlenk. Er hat also offenbar die Originalarbeit von Schlenk gar nicht gelesen, sondern nur meine Angaben verwendet. Ich möchte aber diese Gelegenheit benützen, um meine Angaben richtigzustellen. Ich glaube nicht, daß die von mir angegebene Formel der merichinoiden Verbindung mit zwei Molekülen HCl zutreffend ist, denn die Benzidinbläuung erfolgt ja auch bei Verbindungen, die chlorfrei sind. Die richtige Formel dürfte die folgende sein:

Diese Formel steht im Einklang mit der Annahme von Schlenk, daß die blaugefärbten Produkte des Benzidins und seiner Homologen aus einem Molekül Amin, einem Molekül Imin und zwei Aequivalenten Säure bestehen.

Herr Tananaeff kennt ebenso wie Herr Malitzky bloß zwei meiner Arbeiten über Tüpfelanalyse und diese, obwohl er, wie vorstehend gezeigt, recht viel davon verwendet, nicht einmal gründlich. Er findet es in seinem Buch über Tüpfelanalyse durchaus nicht nötig, darauf hinzuweisen, daß in meiner ersten ihm bekannten Abhandlung ein ganz umfangreicher theoretischer Teil enthalten ist, der eine Literatur- und kurze Inhaltsübersicht über alle jene Arbeiten gewährt, die Versuche über Tropfen- und Kapillar-Reaktionen betreffen. Insbesondere auf die klassischen Arbeiten von A. Goppelsröder habe ich Bezug genommen und dargelegt, warum eine Methode durch kapillare Trennung der Bestandteile eines Lösungsgemisches, wie sie in der organischen Analyse möglich ist, in der anorganischen Analyse nicht zum Ziele führen könne, und daß darum eine Methode durch spezifische Reaktionen in Form

von Tropfreaktionen angestrebt werden müsse. Darin liegt die theoretische Begründung der von mir inaugurierten systematischen Tüpfelanalyse. Im Gegensatz zu Herrn Tananaeff hat das Zentralorgan für analytische Arbeiten, die Zeitschrift für analytische Chemie, zu einer Zeit, da aus Gründen materieller Not in Deutschland die strengste Kürzung von Publikationen erforderlich war, die Bedeutung einer Darstellung theoretischer und praktischer Untersuchungen über Tüpfelanalyse dadurch anerkannt, daß sie meine erste größere diesbezügliche Abhandlung nahezu ungekürzt abdruckte und zur Veröffentlichung zwei Hefte der Zeitschrift für analyt. Chemie einräumte. Meine eben erwähnten theoretischen Betrachtungen über Tüpfelanalyse sind aber nicht die einzigen, die Herr Tananaeff als unwesentlich ansieht. Die Leser seines Buches, die doch schon aus sprachlichen Gründen vornehmlich und kritiklos auf seine Darstellungen angewiesen sein dürften, erfahren auch nichts darüber, daß ich 1923 in der neugegründeten Zeitschrift „Mikrochemie" (diese Zeitschrift kennt Herr Tananaeff, denn er zitiert sie sogar) in einem umfangreichen Aufsatz die mikrochemische Bedeutung von Tüpfel- und Farbreaktionen dargestellt habe, und zwar im Zusammenhange mit der Charakterisierung von Reaktionen durch die zahlenmäßig darstellbaren Begriffe der „Empfindlichkeit" und „Erfassungsgrenze". Die Kenntnis dieser Arbeit hätte Herrn Tananaeff, welcher sich über die analytische Bedeutung spezifischer und empfindlicher Reaktionen scheinbar durchaus nicht im Klaren ist, eigentlich davor bewahren sollen, in seiner Abhandlung (Ztschr. f. anorg. Chemie 140, 321, 1924) die höchst sonderbare Behauptung aufzustellen, man könne eine Reaktion dadurch empfindlicher machen, daß man die Probelösung durch Abdampfen konzentriert.

Herr Tananaeff behauptet in seinem Vorwort (Seite 4): „Mit Ausnahme von zwei oder drei analogen Reaktionen unterscheiden sich die von Feigl beschriebenen Reaktionen von denen, welche ich ausgearbeitet habe." Das trifft insofern zu, als Herr Tananaeff nicht bloß den Lesern seines Buches die Kenntnis zahlreicher von mir beschriebenen Reaktionen vorenthält, sondern jede analytische Reaktion, die er von mir oder anderen übernimmt und mit einer noch so geringfügigen Veränderung versieht, offenbar als seine Entdeckung hinstellt. Es erübrigt sich daher auf diese Behauptung des Herrn Tananaeff näher einzugehen, um so mehr,

weil sonst noch zahlreiche andere von ihm „ausgearbeitete“ und in seinem Buch enthaltene Reaktionen besprochen werden müßten.

Nach diesen Ausführungen, deren Berechtigung durch einen Vergleich der Tananaeffschen Publikationen mit meinen Arbeiten leicht überprüfbar ist, werden sich die Fachkollegen über das Vorgehen der Herren Malitzky und Tananaeff ein eigenes Urteil bilden können.

Ueber einige neue brenzkatechinische Metallkomplexe und ihre Anwendung in der mikrochemischen Analyse.

Von Ardoino Martini.

(Litorals Universität Rosario de S. Fe, Argentinien.)

In der zweiten Ausgabe des klassischen Werkes von Werner über die komplexen Verbindungen (Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 1923), die durch neue Untersuchungen und Forschungen von Pfeiffer vervollständigt ist, findet man einige von Weinland und seinen Mitarbeitern erzielte Phenolverbindungen, und darunter auch die des Brenzkatechins, welches in der Gruppe der zweiwertigen Phenole die größte Fähigkeit zur Bildung von Komplexverbindungen hat.

In der letzten Ausgabe (1924) der „Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen" dieses letzteren Autors findet man in der Tat einige oxacide Anionen mit Phonalresten angegeben, unter denen das an die sechswertigen und fünfwertigen Kerne von Mo, von Sb und von As usw. gebundene Brenzkatechin erscheint.

Da die koordinativen Verbindungen, die diese Kerne mit dem Pyridin, dem Chinolin, Urotropin und Piperazin darstellen und die mit ihren Strukturformeln gemäß der Wernerschen Formulierung in dem obengenannten Werke angeführt sind, teilweise unveröffentlichten Arbeiten von Weinland und seiner Mitarbeiter Babel, Gaißer, Huthmann u. a. entstammen, ist es mir nur möglich gewesen, unvollständige Angaben über die Erzielung und die wesentlichen Eigenschaften dieser Verbindungen zu finden, deren Studium mich anderseits besonders mit Hinblick auf eine mögliche Anwendung in der Mikrochemie interessierte, da mehrere dieser Verbindungen in Form von Krystallen erscheinen.

Ich habe damit begonnen, eine Reihe von Versuchen unter verschiedenen experimentellen Bedingungen, jedoch gemäß der allgemeinen mikrochemischen Technik zu machen, um die Bildung von mikrokrystallinen Präzipitaten mit einem durch Molybdän und Wolfram dargestellten Zentralkern zu erzielen, es ist mir jedoch nicht gelungen, damit befriedigende Resultate zu erzielen.

Ich habe dann meine Untersuchungen nach affinen Verbindungen von wahrscheinlicher Bildung, nach der koordina-

otrischen Chemie, orientiert, und nach verschiedenen, aus verschiedenen Gründen unglücklichen Experimenten ist es mir schließlich gelungen, in dem Brenzkatechin-Anilin-Azetat einerseits und dem Brenzkatechin-Piperazin-Azetat anderseits zwei neue, für die mikrochemische Erkennung des Molybdäns, des Wolframs und des Vanadiums außerordentlich empfindliche Reagenzien zu finden.

Die Abbildungen der nachstehenden Krystallfällungen befinden sich auf Tafel X.

Fig. 1. Gefärbte mit Brenzkatechin und Anilin erhaltene Molybdänkrystalle.
Fig. 2. Molybdänkrystalle, erzielt mit Brenzkatechin und Anilin.
Fig. 3. Wolframkrystalle, erzielt mit Brenzkatechin und Anilin.
Fig. 4. Gefärbte, mit Brenzkatechin und Anilin erzielte Wolframkrystalle.
Fig. 5. Vanadiumkrystalle, erzielt mit Brenzkatechin und Anilin.
Fig. 6. Molybdänkrystalle, erzielt mit Brenzkatechin und Piperazin.
Fig. 7. Wolframkrystalle, erzielt mit Brenzkatechin und Piperazin. (Tafel III.)

Die verwendeten Reagenzien waren folgende:

Reagens A: 1. gesättigte Lösung von Brenzkatechinazetat, 2. reines Anilin.

Reagens B: 1. gesättigte Lösung von Brenzkatechinazetat, 2. gesättigte Lösung von Piperazin. Die dabei zu befolgende Technik beschreibe ich nachstehend mit allen Einzelheiten, deren Beachtung zum Gelingen der Reaktion notwendig ist.

Zu einem auf die Mitte eines Objektträgers gebrachten Tropfen einer einprozentigen Ammoniummolybdatlösung fügt man mittelst einer Goldfeder eine geringe Menge von Nr. 1 des Reagens A, bis man eine Orangefärbung erhält. Ferner fügt man wiederum mit einer Goldfeder eine kleine Menge von Nr. 2 hinzu, wobei man darauf achten muß, daß es nicht zu viel ist, und mischt schnell die ganze Flüssigkeit, bis sich ein rötlicher Niederschlag bildet. Bei Untersuchung dieses Niederschlages unter dem Mikroskop sieht man, daß er aus zahlreichen orangefarbig gefleckten isolierten Krystallen besteht (Fig. 1 und 2), deren optische Eigenschaften unter dem Polarisationsmikroskop folgende sind: stark ausgesprochener Dichroismus, starke Brechung, schräge Extinktion, deren Winkel je nach den Krystallen zwischen 30° und 40° liegt. Sie sind daher als zu dem triklinen System gehörig zu betrachten und ihre Strukturformel nach der Wernerschen Formulierung ist wahrscheinlich folgende:

$$\left(\begin{matrix}(OC_6H_4O)_2\\ OM_o^v\quad OH\end{matrix}\right) CH_3 . CO . O . C_6H_5 . NH_2$$

Bei Wiederholung der Reaktion mit Ammoniummolybdatlösung von 1 : 1000 ergaben sich in klarer Weise die gleichen Krystalle.

Bei gleicher Technik ergibt eine Lösung von Natriumwolframat von 1 : 100 isolierte und gelbgefärbte Krystalle (Fig. 3 und 4), deren optische und krystallographische Eigenschaften mit denen der vorstehend beschriebenen Verbindung identisch sind.

Diese Krystalle gehören also dem triklinen System an, und ihre wahrscheinliche Formel ist folgende:

$$\left(\begin{matrix}(OC_6H_4O)_2\\ OW^v\quad OH\end{matrix}\right) CH_3 . CO . O - C_6H_5 . NH_2$$

Die Reaktion gelingt ebenfalls mit Lösung von 1 : 1000.

Bei Benützung der gleichen Technik, und des gleichen Reaktionsmittels gibt ein auf die Mitte eines Objektträgers gebrachter Tropfen einer einprozentigen Chlorvanadiumlösung ein reichliches schwärzliches Präzipitat, das bei Untersuchung unter dem Mikroskop die typischen krystallinen Formen von Fig. 5 aufweist.

Die wahrscheinliche Formel ist folgende:

$$\left(\begin{matrix}(OC_6H_4O)_2\\ OV^v\quad OH\end{matrix}\right) CH_3 . CO . O - C_6H_5 . NH_2$$

Mit dem Reagens B bin ich in gleicher Weise vorgegangen wie bei dem Reagens A. Ich erlangte getrennt in den drei Lösungen von Molybdän-, Wolfram- und Vanadiumsalzen krystalline Präzipitate von gleicher Farbe wie die schon beschriebenen, deren Formen in Fig. 6 und 7 abgebildet sind, mit Ausnahme des Vanadiumsalzes, das ich wegen seiner Aehnlichkeit mit der bei der vorhergehenden Reaktion mit A erzielten Verbindung weggelassen habe. Die Formeln der drei Komplexverbindungen sind höchstwahrscheinlich folgende:

$$\left(\begin{matrix}(OC_6H_4O)_2\\ OM_o^v\quad OH\end{matrix}\right) CH_3 . CO . O - C_4H_{10}N_2 . H_2O.$$

$$\left(\begin{matrix}(OC_6H_4O)_2\\ OW^v\quad OH\end{matrix}\right) CH_3 . CO . O - C_4H_{10}N_2 . H_2O$$

$$\left(\begin{matrix}(OC_6H_4O)_2\\ OV^v\quad OH\end{matrix}\right) CH_3 . CO . O - C_4H_{10}N_2 . H_2O.$$

Bei Bereitung mineralischer komplexer Gemenge, die ebenfalls die drei Kationen Mo, W und V enthielten, konnte ich dann eben-

falls leicht mittelst der Reagenzien A und B ein jedes derselben durch Form und Farbe der Krystalle erkennen, da man immer, trotzdem man Krystalle erhält, die durch ein Gemisch der beiden ersteren Kationen dargestellt werden, an den Rändern des Deckglases infolge der verschiedenen Krystallisationsgeschwindigkeiten typische Formen des einen wie des anderen in den schon beschriebenen und obenstehenden Mikrophotographien wiedergegebenen krystallographischen Formen findet.

Bücherschau.

Fortschritte der Mikrochemie in ihren verschiedenen Anwendungsgebieten. Herausgegeben von G. Klein und R. Strebinger. 436 Seiten. Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1928.

Das Buch wendet sich — wie im Vorwort ausdrücklich hervorgehoben wird — vornehmlich an die Anfänger im Arbeiten mit kleinsten Stoffmengen oder noch eher an jene, die die Absicht haben, sich mit Mikrochemie zu beschäftigen. Ungefähr zwei Jahrzehnte sind seit der Konstruktion einer praktischen Zwecken in jeder Beziehung einwandfrei dienenden Mikrowaage, die den Anfang der quantitativen Mikromethodik bedeutet, verstrichen, die Methoden haben sich in vielen Fällen stets bewährt und haben sich als zuverlässig erwiesen, so daß man heute die Mikrochemie nicht als eine eigene Disziplin, sondern als Allgemeingut des analytisch und präparativ arbeitenden Naturforschers, wissen möchte. Vorliegendes Werk verfolgt den Zweck, in nachstehend angeführten Beiträgen von Fachleuten, an einigen Beispielen zu zeigen, welche Bedeutung der Mikrochemie für das Untersuchungswesen und die Forschung zukommt, was durch ihre Heranziehung bis jetzt geleistet wurde und noch erreicht werden soll und wo ungefähr die Grenzen der Methoden zu suchen sind.

Die überragende Bedeutung der Mikrochemie liegt indessen weniger bei der reinen Chemie, denn ein Substanzmangel läßt sich prinzipiell beheben und ist nur eine Frage der Zeit, sondern eher bei der Biochemie und Physiologie, für welche es von Wichtigkeit ist, Aufschluß über die die Zelle (bzw. eng begrenzte Zellverbände) aufbauenden oder, wenn auch nur für kurze Zeit, darin vorkommenden Stoffe zu erlangen.

Die einzelnen Abhandlungen sind folgende: R. Strebinger, Quantitative anorganische Mikroanalyse; E. Philippi, Quantitative organische Mikroanalyse; Georges Denigés, Qualitative Analyse durch Mikrokristalloskopie (dieser interessante Artikel hat wohl durch die Uebersetzung an Klarheit des Ausdruckes etwas gelitten — einige Druckfehler und effektive Fehlübersetzungen müßten in einer zweiten Auflage richtig gestellt werden, wie z. B. „essigsaures Chloroform"); P. D. C. Kley, Die Mikrochemie der Minerale; Mona Spiegel-Adolf, Ueber Kolloidchemie und deren Beziehungen zur mikrochemischen Analyse; G. Klein, Pflanzliche Histochemie; V. Patzelt, Animalische Histochemie; R. Wasicky und A. Mayrhofer, Die Anwendung mikrochemischer Methoden bei der Untersuchung und Erforschung der Heilmittel und Gifte; A. Benedetti-Pichler, Die Fortschritte der Mikrochemie in den Jahren 1915 bis 1926. Eine kritische Behandlung des Stoffes ist offenbar absichtlich vermieden worden obwohl es mir doch an der Zeit zu sein scheint, durch kritische Betrachtungen auf Grund experimenteller Daten, das vorliegende Material zu sichten, Unrichtiges und Unnötiges auszuschalten. Der Anfänger verfällt leicht, durch Mißerfolge entmutigt, auf den Gedanken, der einen Methode sein Vertrauen zu entziehen, um bei der anderen das gleiche Schicksal zu erfahren; ein kritisches Lehrbuch der Mikrochemie, das uns bis heute noch fehlt, wird ihm manche Arbeit ersparen und ihn veranlassen, den Fehler vorerst bei sich selbst zu suchen. Ausdauer

und damit ein Einarbeiten in die ungewohnte Materie ist für das mikrochemische Arbeiten nötiger, als anderswo.

Dem Verlag gebührt für die äußere Ausstattung volle Anerkennung.

Möge das Buch beitragen, dieser neuen Arbeitsrichtung die ihr gebührende Verbreitung zu sichern! K. Beaucourt, Wien.

Chemiker-Kalender 1928. Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker, Mineralogen, Industrielle, Pharmazeuten, Hüttenmänner usw. Herausgegeben von J. Koppel. Verlag Julius Springer, Berlin.

Auch im heurigen Jahre wurde der in drei Bänden erscheinende Kalender (I. Taschenbuch, II. Dichten, Löslichkeiten, Analyse, III. Theoretischer Teil), den Bedürfnissen der Zeit Rechnung tragend, wesentlich umgearbeitet und erneuert. Insbesondere wurden die Löslichkeitstabellen einer vollständigen Neubearbeitung durch den Herausgeber unterzogen und enthalten durchwegs kritisch gesichtete Werte. Die Leser unserer Zeitschrift seien besonders auf den speziellen Abschnitt „Mikrochemische Analyse" verwiesen, den W. Geilmann unter voller Ausnützung des zur Verfügung stehenden Raumes in präziser Form äußerst glücklich bearbeitet hat. Qualitative mikrochemische Untersuchungen einfacherer Art sind ohne Spezialliteratur mit Hilfe dieser Anleitungen auszuführen. Es wäre zu wünschen, wenn auch wenigstens die wichtigsten Quantitativen Mikromethoden, welche heuer nur kurz unter Hinweis auf die Originalliteratur erwähnt werden, im kommenden Jahr einer Bearbeitung unterzogen würden. Derselbe Autor hat auch die Makroanalyse in verschiedenen Abschnitten bearbeitet und möchte ich anregen, im Qualitativen Teil die wichtigsten Tüpfelmethoden zu erwähnen. Sehr wertvoll, insbesondere für in der Praxis stehende Chemiker ist der Abschnitt „Technisch-chemische Untersuchungen" von F. Rüsberg; die Benützung dieses Kapitels wird in vielen Fällen die Anschaffung umfangreicher und dadurch sehr kostspieliger Spezialwerke entbehrlich machen. Unter den zahlreichen überaus interessanten Abschnitten des dritten, theoretischen Teiles, behandelt einer: Wirtschaft und Statistik von F. Scharf, „Die chemische Industrie nach dem Kriege", in welchem besonders die Konzentrationsbewegung in der chemischen Industrie berücksichtigt wird, und der viele interessante Zahlen bringt. R. Strebinger.

Qualitative chemische Analyse durch Tüpfelmethoden. I. Teil. Kationen. Von N. A. Tananaeff. Chem.-Techn. Verlag — Techn. Abteilung W. S. N. CH. Leningrad 1926. Das Buch ist in russischer Sprache erschienen.

Eigentümer und Herausgeber: Ing. J. Hellmann, Wien, XIX. Eroicagasse 19, und Privatdozent Dr. Robert Strebinger, Wien, IV. Rainergasse 27. Verantw. Redakteur: Ing. J. Hellmann, Wien, XIX. Eroicagasse 19. — Druck: G. Davis & Co., Wien. IX. Pramergasse 28. — Kommissionsverlag: W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse 21.

PLATE I.

Double Uranyl Acetates.

Fig. 1. Na; Fig. 2. K; Fig. 3. Rb; Fig. 4. Cs; Fig. 5. Tl; Fig. 6. Ca; Fig. 7. Sr; Fig. 8. Ba.
1—4 × 45 : 5—8 × 60.

„Mikrochemie" Nr. 1/6, 1928.

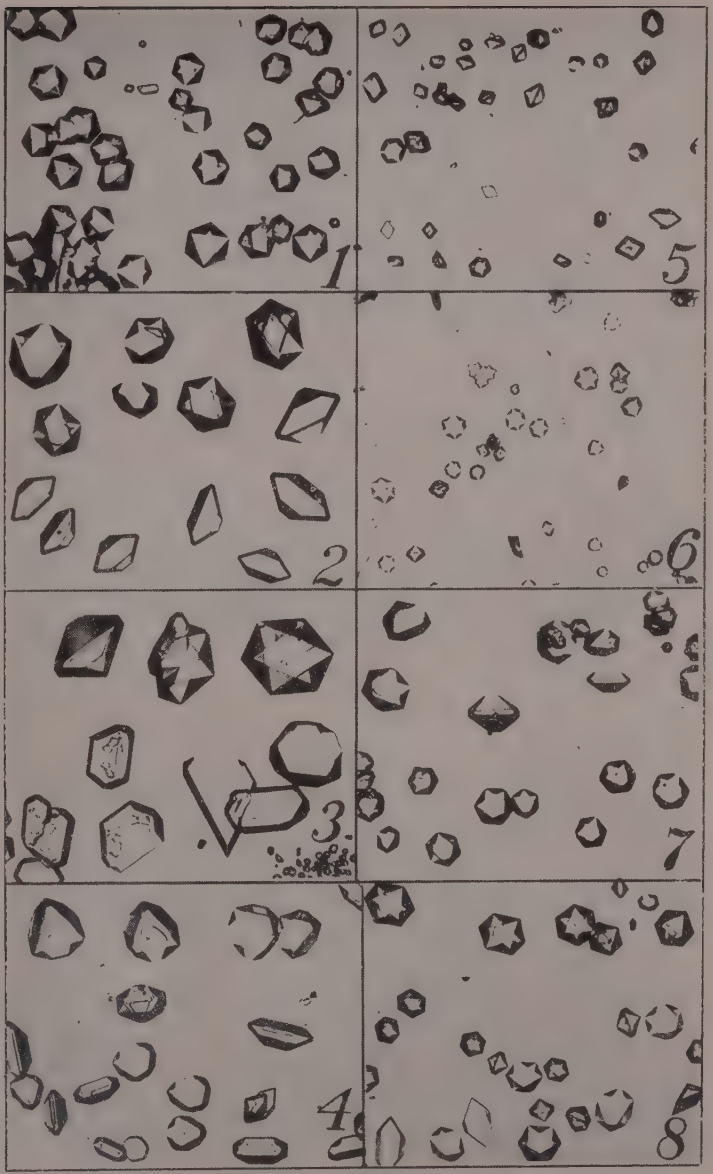


PLATE II.
Triple Uranyl Acetates.
Fig. 1. Na—Mg; Fig. 2. Na—Zn; Fig. 3. Na—Cd; Fig. 4. Na—Mn; Fig. 5. Na—Cu; Fig. 6. Na—Fe; Fig. 7. Na—Co; Fig. 8. Na—Ni. × 60.
„Mikrochemie" Nr. 1/6, 1928.

Tafel III.

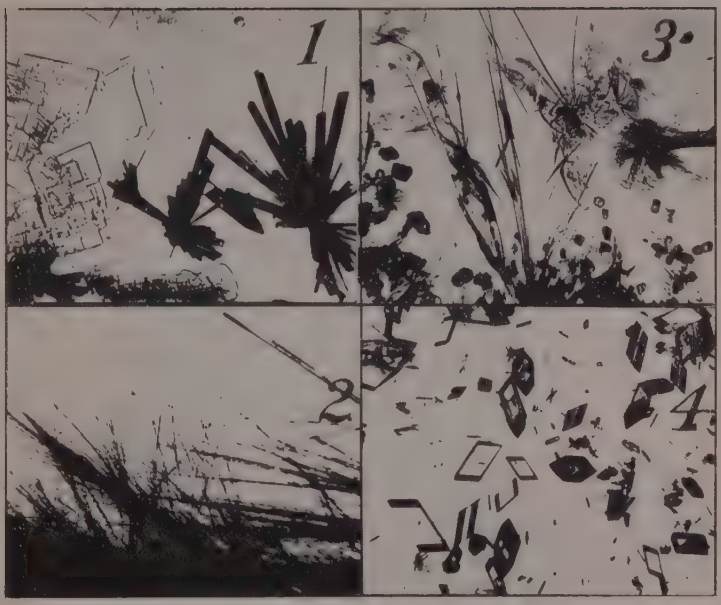


PLATE III.
Fig. 1. Reaction with Ba. × 60. Fig. 2. Reaction with Pb. × 45. Fig. 3. Reaction with Cs. × 45.
Fig. 4. Uranyl Acetate. × 45.

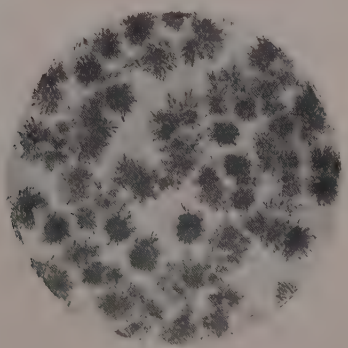


Fig. 7.

Tafel IV.

Fig. 1.
Zinn-Zwischenschicht-Eisen
300°, 170fach vergr.
C = 0,28%

Fig. 2.
Zinn-Zwischenschicht-Eisen
300°, 170fach vergr.
C = 1,26%

Fig. 3.
Zinn-Zwischenschicht-Eisen
500°, 90fach vergr.
C = 0,28%

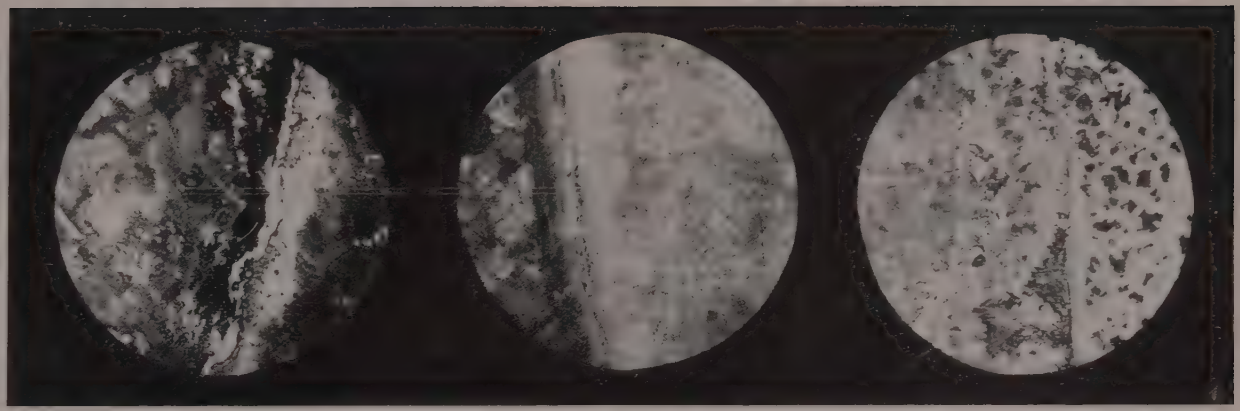


Fig. 4.

Zinn-Zwischenschicht-Eisen
300°, 170fach vergr.
C = 0,28%

Fig. 5.

Zinn-Zwischenschicht-Eisen
300°, 170fach vergr.
C = 1,26%

Fig. 6.

Zinn-Zwischenschicht-Eisen
500°, 90fach vergr.
C 0.28%

Tafel VI.

Fig. 7.
Zinn-Zwischenschicht-Eisen
950°, 170fach vergr.
C = 1,26%

Fig. 8.
Zink-Zwischenschicht Eisen
500°, 380fach vergr.
C = 0,28%

Fig. 9.
Zink-Zwischenschicht-Eisen
500°, 170fach vergr.
C = 0,28%

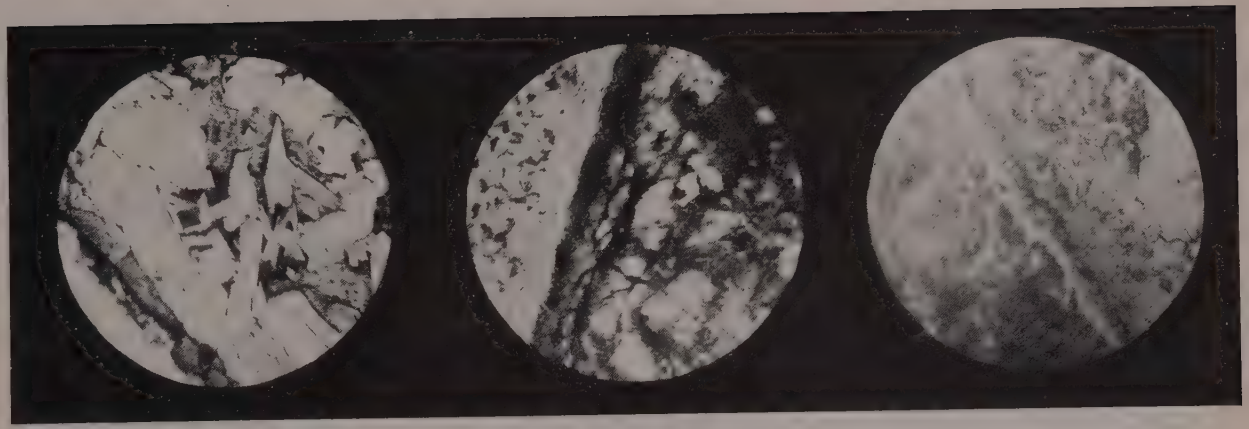


Fig. 10.

Eisen-Zwischenschicht-Zink
680°, 170fach vergr.
C = 0,28%

Fig. 11.

Eisen-Zwischenschicht-Zink
810°, 170fach vergr.
C = 0,26%

Fig. 12.

Eisen-Zwischenschicht-Zink
810°, 170fach vergr.
C = 1,26%

Tafel VIII.

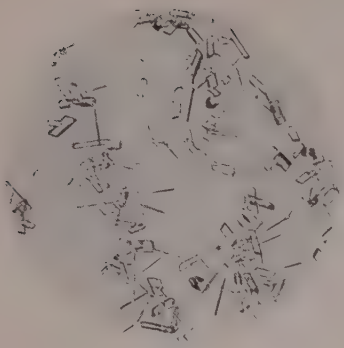


Fig. 1.

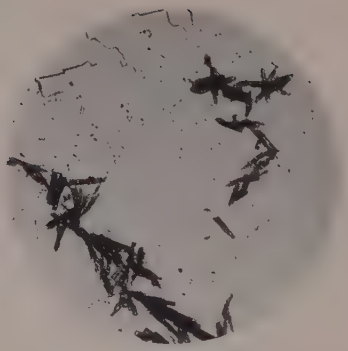


Fig. 2.

Fig. 3.

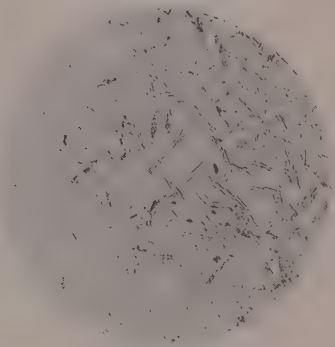


Fig. 4.

Fig. 5.

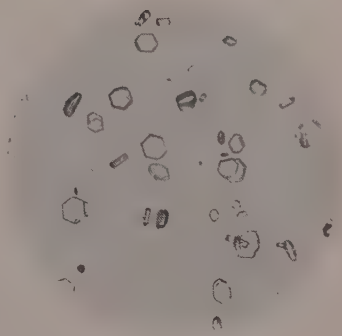


Fig. 6.

Tafel IX.

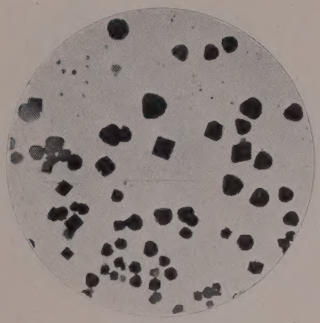


Fig. 7.

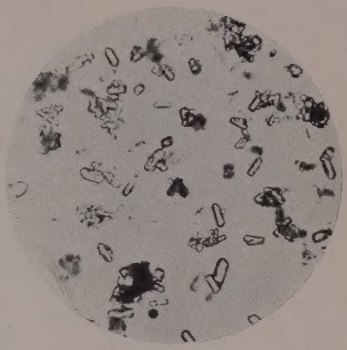


Fig. 8.

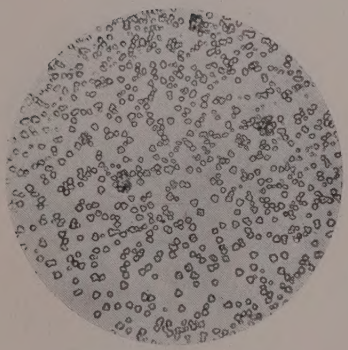


Fig. 9.

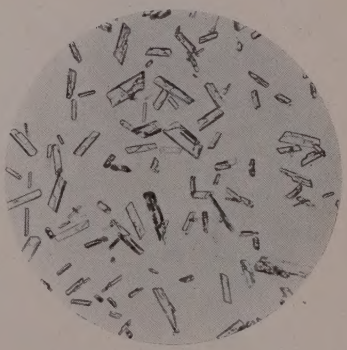


Fig. 10.

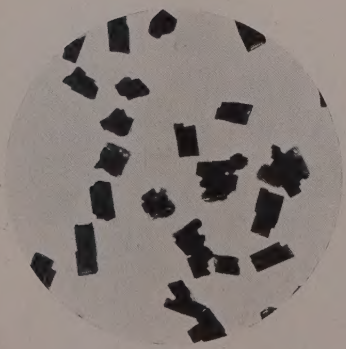


Fig. 11.

Fig. 12.

Tafel X.

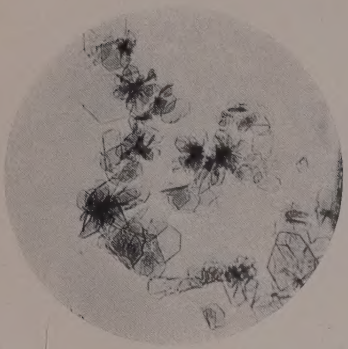


Fig. 1.

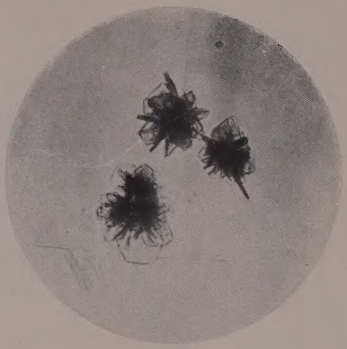


Fig. 2.

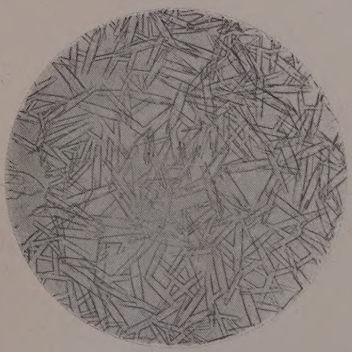


Fig. 3.

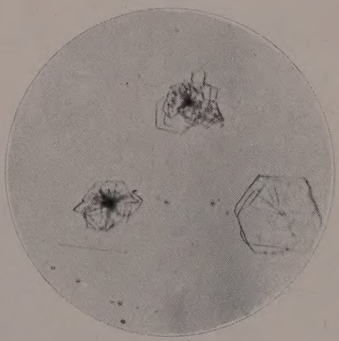


Fig. 4.

Fig. 5.

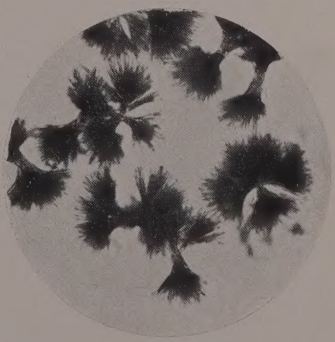


Fig. 6.